THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS
LIBRARY

Q.540.5
CC
v.87 2

CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

Pages 1 to XLVIII missing in
Systematisches Register

6. II.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. E. ALEFELD IN LEIPZIG. — DR. P. ALEXANDER IN CHARLOTTENBURG. — DR. I. BLOCH IN BERLIN. — DR. P. BORINSKI IN BERLIN. — DR. G. BUGGE IN LEIPZIG. — DR. H. BUSCH IN FRANKFURT A/M. — PROF. DR. A. BYK IN CHARLOTTENBURG. — DR. F. DÜSTERBEHN IN HEIDELBERG. — DR. A. ELLMER IN BERLIN. — PROF. DR. FR. ETZOLD IN LEIPZIG. — DR. W. M. FISCHER IN RIGA. — DR. H. HEINR. FRANCK IN WANNSEE. — DR. A. FRANZ IN BERLIN. — DR. E. FRÖHLICH IN RIGA. — DR. CL. GRIMME IN HAMBURG. — DR. E. GROSCHUFF IN BERLIN. — DR. M. GUGGENHEIM IN GRENZACH I/BADEN. — DR. J. HELLE IN NEW YORK. — DR. K. HENLE IN BLANKENBURG I. TH. — DR. F. HÖHN IN BERLIN. — DR. H. JOST IN BERLIN. — DR. ELISE JUNG IN ADLERSHOF B/BERLIN. — DR. M. KEMPE IN BERLIN-WILMERSDORF. — REG.-RAT DR. MAI IN BERLIN-WILMERSDORF. — PROF. DR. JULIUS MEYER IN BRESLAU. — DR. M. PFLÜCKE IN NOWAWES B/POTSDAM. — PROF. DR. TH. POSNER IN GREIFSWALD. — DR. O. RIESSER IN FRANKFURT A/M. — DR. P. RONA IN BERLIN. — DR. ROTH IN CÖTHEN. — DR. J. RÜHLE IN STETTIN. — DR. P. SCHMIDT IN CHARLOTTENBURG. — DR. H. SCHÖNFELD IN BERLIN-WILMERSDORF. — PROF. DR. L. SPIEGEL IN CHARLOTTENBURG. — DR. H. STEINHORST IN AUSSIG. — PROF. DR. J. VON ZAWIDZKI IN DUBLANY.

REDIGIERT VON

PROF. DR. ALBERT HESSE.

STELLVERTRETENDER REDAKTEUR: DR. E. FÖRSTER.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTSÜBERSICHT, AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER UND EINER ZEITTAFEL FÜR 1916. II.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1916.

Seitenzahlen der Hefte.

	Seite		Seite
Nr. 1	1	Nr. 14	535
„ 2	45	„ 15	
„ 3	83	„ 16	627
„ 4	119	„ 17	
„ 5	167	„ 18	711
„ 6	211	„ 19	
„ 7	247	„ 20	783
„ 8	295	„ 21	
„ 9		„ 22	863
„ 10	363	„ 23	
„ 11		„ 24	967
„ 12	443	„ 25	
„ 13		„ 26	1099

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Q.540.5
CC
V.87 2

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band II. Nr. 1. 5. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Bruni, *Das Werk J. H. van't Hoffs.* Vf. gibt einen Überblick über VAN'T HOFFs Lebenslauf und seine wissenschaftlichen Leistungen. (Smithsonian Report **1913**. 767—89, übersetzt aus Scientia **1911**. Nr. 3.) BUGGE.

Sir J. J. Thomson, *Atome und Ionen.* Vortrag vor der Royal Institution über die *Ionisierung* fester Körper, die Emission negativer Teilchen aus Oxyden in der Hitze, die Erscheinungen der *Chemilumineszenz* und die Ionisierung von Gasen durch Verlust negativer Ladungen. (Moniteur scient. [5] **6**. 73—76. April.) BUGGE.

Jacques Danne, *Die Radiumemanation, ihre Eigenschaften, Erzeugung und medizinische Anwendung.* Zusammenfassender Bericht. — In dem Abschnitt über die medizinischen Anwendungsmöglichkeiten der Radiumemanation wird die Einrichtung des *Emanatoriums* des Laboratoriums für Radioaktivität von GIF beschrieben, wobei auch neuere Verff. externer Radiumtherapie besprochen werden. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **23**. 19—33. Januar/Februar.) BUGGE.

Adolf Heydweiller und **Otto Grube**, *Über physikalische Eigenschaften von Lösungen in ihrem Zusammenhang. V. Ultraviolette Dispersion von Salzen in Wasser.* (Vgl. C. LÜBBEN, Ann. der Physik [4] **44**. 977; C. **1914**. II. 682.) Es wurde die ultraviolette Dispersion für sieben Salze bei verschiedenen Konzentrationen in W. gemessen und daraus die Dispersion der Ionenlsgg. durch Extrapolation abgeleitet. Es wurde gezeigt, daß die sichtbare und ultraviolette Dispersion der Ionenlsgg. sich durch die Dispersionsgleichung der DRUDEschen Elektronentheorie gut darstellen läßt, und zwar unter Annahme von zwei Elektronenarten für die ungefärbten Salze, einer kleineren der Valenz entsprechenden Zahl von lose am Anion sitzenden Valenzelektronen und einer größeren Zahl fester gebundenen Elektronen am Anion und am Kation, alle mit gemeinsamem, normalem Werte von e/m. Es wurde die Eigenschwingung der Valenzelektronen für die Anionen SO_4, ClO_3, Cl, $C_2H_3O_2$, CNS bestimmt. Die Schwingungszahlen nehmen in der vorstehenden Reihenfolge ab. Es wurde der Nachweis geliefert, daß diese Schwingungszahlen im allgemeinen von der Natur des Kations im Salze kaum abhängen. Nur für sehr schwere Kationen zeigt sich ein merklicher Einfluß, der sehr wahrscheinlich auf B. von Komplexionen zurückzuführen ist. Ebenfalls der B. von Komplexionen mit loser gebundenem Valenzelektron in geringer Konzentration ist die Absorption des Nickelchlorids im sichtbaren Violett zuzuschreiben. Die Konzentration und Elektroneneigenschwingung der Komplexionen wurde bestimmt. (Ann. der Physik [4] **49**. 653—70. 5/5. [Februar.] Rostock. Physik. Inst.) BYK.

J. Stark, *Beobachtungen über den zeitlichen Verlauf der Lichtemission in Spektralserien.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **49**. 179; C. **1916**. I. 826.) In einem Raumteil

540282

sollen die Träger von Spektrallinien durch den Stoß von Kanalstrahlen so getroffen werden, daß sie infolge dessen zu leuchten beginnen. Unmittelbar nach dem Stoß sollen sie dank ihren thermischen Geschwindigkeiten, die sie als Gasmoleküle besitzen, aus dem Raumteil der Stoßerregung heraus in benachbarte, nicht von Kanalstrahlen durchlaufene Räume hinüberfliegen. Es kann dann die Intensität der Spektrallinie, welche aus dem durchstrahlten Gebiet kommt, mit derjenigen verglichen werden, welche von dem strahlenfreien Punkt ausgeht. Im Hinblick auf das Problem vom Ursprung der Spektralserien erscheint es wichtig, die aufeinanderfolgenden Glieder einer Serie hinsichtlich des zeitlichen Verlaufes ihrer Lichtemission in dieser Weise miteinander zu vergleichen. Die Abnahme der Lichtemission eines einzelnen Dipols infolge Strahlungsdämpfung ist mehrfach theoretisch auf dem Boden der MAXWELLschen Theorie behandelt worden. Hiernach sollte man erwarten, daß die Abklingungszeiten innerhalb einer Serie rasch mit steigender Gliednummer abnehmen sollten. Doch gab die Beobachtung unter den vom Vf. gewählten Versuchsbedingungen ein ganz anderes Seriengesetz. Bei dem von ihm verwendeten Kanalstrahlenrohr bestand die Kathode aus einem Al-Blech mit einem 2 cm breiten, 2 mm hohen Schlitz. Durch diesen traten die Kanalstrahlen in Form einer Lamelle in den Raum hinter der Kathode, zunächst auf 2—3 cm scharf begrenzt, dann mehr und mehr sich zerstreuend. Die Kanalstrahlenlamelle und ihre Umgebung wurden in mannigfacher Orientierung zu dem Kanalstrahlenbündel spektrographisch aufgenommen. Als Stromquelle zum Betrieb der Kanalstrahlenröhre diente in den meisten Fällen ein großes Induktorium mit Rotaxunterbrecher. Als Gase für die Zwecke der Unters. wählte der Vf. H_2 und *He*, wegen ihrer hohen thermischen Geschwindigkeiten, und weil sie Spektralserien in einem leicht zugänglichen Gebiet besitzen. Vf. geht auf den Ursprung der Lichtemission innerhalb und außerhalb der Kanalstrahlenlamelle hinter der Kathode ein, was von seinem Standpunkte aus nur eine Nebenuntersuchung darstellt. Die Ursache der letzteren Lichtemission wird in den langsamen divergenten und zerstreuten Kanalstrahlen gesucht, welche die Lamelle der intensiven schnellen Kanalstrahlen umhüllen. Das beschriebene Leuchten (Streuleuchten) ist prinzipiell verschieden von dem ebenfalls außerhalb der Kanalstrahlenlamelle auftretenden Abklingleuchten, das den eigentlich gesuchten Effekt darstellt. Die Eigenschaften des Abklingleuchtens werden an einzelnen Beispielen veranschaulicht, und zwar an der BALMERschen Wasserstoffserie, sowie an der ersten Nebenserie der ersten und der zweiten Gruppe der He-Serie; nicht so eingehend an der Hauptserie der II. Seriengruppe des He und der zweiten Nebenserie der I. Gruppe dieses Gases. Die Leuchtdauer der *Li*-Serienlinien nimmt ebenfalls wie bei He und H_2 mit steigender Gliednummer zu. Auf Grund der Beobachtungen läßt sich als obere Grenze der Leuchtdauer der He-Linie D_3 (5876 Angström) $6 \cdot 10^{-7}$ Sekunden bestimmen, während aus anderweitigen Unterss. als untere Grenze hierfür $7 \cdot 10^{-10}$ Sek. folgt. Zum Schlusse setzt Vf. die Bedeutung der Leuchtdauer der Glieder einer Serie für das Verhältnis ihrer bewegten Intensitäten in den Kanalstrahlen auseinander. (Ann. der Physik [4] **49**. 731—68. 5/5. [Anfang Februar.] Aachen. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

Ernst Wagner, *Über vergleichende Raumgittermessungen an Steinsalz und Sylvin mittels homogener Röntgenstrahlen und über deren exakte Wellenlängenbestimmung.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **16**. 30; C. **1915**. I. 600.) Es wird mittels einer eingehend erörterten Methode experimentell geprüft, mit welcher Genauigkeit für eine homogene Röntgenstrahlung (Wellenlänge λ) der Reflexionswinkel φ an Krystallflächen (Gitterkonstante d) zu bestimmen ist. Hierbei ist insbesondere der wichtige Fehlereinfluß eliminiert, den die Abweichung der Krystallfläche von der Drehachse bedingt. Es

zeigt sich, daß die Grenze der Genauigkeit in der Messung von φ, bezw. λ/d gesetzt wird durch die (asymmetrische) Unschärfe der Spektrallinien, welche sich als Folge ihrer Interferenzentstehung in einem endlichen Tiefenbereich des Krystalls (sowie des Mangels an fokussierenden Linsen) darstellt. Im vorliegenden Fall ergab die Pt-K-α-Strahlung am Steinsalz einen merklichen Tiefenbereich von ca. 0,1 mm. Weichere Strahlung, bezw. stärker absorbierende Krystalle lassen günstigere Linienschärfe erwarten. Trotz dieser Unschärfe dürften die Meßfehler ca. $^1/_{2000}$ der gemessenen Größe φ, bezw. λ/d nicht übersteigen. Innerhalb der Meßgenauigkeit ergab sich für drei verschiedene Steinsalzindividuen (darunter ein grob trübes Stück) Übereinstimmung von φ für gleiches λ, d. h. Übereinstimmung ihrer Gitterkonstanten. Der Vergleich der Raumgitterkonstante von Steinsalz u. Sylvin zeigte gute Übereinstimmung mit dem aus Strukturdaten gefolgerten. (Ann. der Physik [4] **49**. 625—47. 5/5. [Jan.]. München. Phys. Inst. d. Univ.) BYK.

Anorganische Chemie.

Pierre Breteau, *Über das phosphorescierende Calciumsulfid.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 33—37. 16/1. — C. **1916**. I. 323.) DÜSTERBEHN.

A. Astruc und E. Canals, *Einfluß des Alkohols auf das Erstarren des Gipses.* (Vgl. ASTRUC u. JUILLET, Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**. 5; C. **1914**. I. 740.) Wie gewisse, reichlich Schleim führende Pflanzenpulver besitzt auch A. die Eigenschaft, das Erstarren des mit W. angerührten Gipses zu verzögern. So genügt z. B. ein Zusatz von 10% A., um die für das Erstarren des Gipses erforderliche Zeit zu verdoppeln. Ein Gemisch von 10 g Gips u. 60 g W. erhärtet in 14 Minuten, nach Zusatz von 5, 10, 20, 25, 33% A. in 22, 30, 40, 60, 85 Minuten. Mit der Zeit des Erstarrens fällt auch die Reaktionstemp. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 214 bis 218. 1/4.) DÜSTERBEHN.

G. A. Barbieri, *Neue Untersuchungen über die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Cerosalze.* Vf. hat in einer früheren Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2214; C. **1910**. II. 545) die Einw. von Salpetersäure auf Cerosalze untersucht. Die vorliegende Arbeit behandelt die Oxydation von Cerosalzen mittels Kaliumpermanganat und Persulfaten. Die Unters. der Bedingungen, unter denen Cer aus dem dreiwertigen in den vierwertigen Zustand übergeht, ist für die analytische und präparative Abscheidung des Cers von Wichtigkeit, weil Cer das einzige Element seiner Gruppe ist, das Verbb. vom Typus RX_4 liefert. Bei der Oxydation mit Salpetersäure war die Darst. neuer Cerisalze beschrieben worden; die vorliegende Unters. führte zu neuen Bestimmungs- und Abscheidungsmethoden für das Cer. Es ist bekannt, daß Cerosalze vom Permanganat bei Ggw. alkalisch reagierender Verbb. unter Abscheidung von Cerihydrat und Mangansuperoxydhydrat oxydiert werden. Vf. hat gefunden, daß Cerosulfat in nicht mehr als 1%ig. Lsg. bei Ggw. von wenigstens 25% H_2SO_4 von Permanganat quantitativ und ohne Abscheidung von Braunstein zu Cerisulfat oxydiert wird:

$$5\,Ce_2(SO_4)_3 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 10\,Ce(SO_4)_2 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O.$$

Man kann auf diese Weise Cerosalze direkt mit Permanganat titrieren, doch stört die gelbe Farbe des Cerisulfats die Erkennung des Endpunktes. Diese Schwierigkeit läßt sich beseitigen, wenn man an Stelle der Schwefelsäure Phosphorsäure benutzt (s. weiter unten). Ferner hat Vf. beobachtet, daß man aus einer Lsg. von Cerosalz bei Zusatz von überschüssiger Jodsäure und dann von der zur

Lsg. des abgeschiedenen Cerojodats nötigen Salpetersäure mit Hilfe von Permanganat das Cer quantitativ als Cerijodat fällen kann:

$$5\,Ce(JO_3)_3 + KMnO_4 + 5\,HJO_3 + 3\,HNO_3 = 5\,Ce(JO_3)_4 + KNO_3 + Mn(NO_3)_2 + 4\,H_2O.$$

Z. B. wird eine Lsg. von 0,3 g Ceronitrat in 50 ccm W. mit 20 ccm 10%ig. Jodsäure und 15 ccm konz. Salpetersäure versetzt und dann mit 10 ccm $^1/_{10}$-n. Permanganat auf dem Wasserbad erwärmt. Zur titrimetrischen Best. ist diese Methode nicht brauchbar, weil das Permanganat nach der Beendigung der Rk. auch das Manganonitrat zu Manganijodat oxydiert, wohl aber zur *quantitativen Trennung des Cers von Lanthan* und von den anderen Elementen dieser Gruppe. Läßt man auf Cerophosphat, das in überschüssiger Phosphorsäure gelöst ist, Permanganat einwirken, so fällt ein weißer, voluminöser und gelatinöser Nd. von basischem Ceriphosphat. Ein neutrales, krystallinisches Ceriphosphat konnte nicht erhalten werden, doch läßt sich diese Rk. gut zur *Titration des Cerosalzes mit Permanganat* benutzen, weil Nd. und überstehende Fl. farblos sind und den Eintritt der Violettfärbung genau erkennen lassen. Z. B. werden 100 ccm einer Lsg., welche nicht mehr als 0,1 g Cer enthalten, mit 20 ccm Phosphorsäure (D. 1,35) versetzt und dann mit $^1/_{10}$-n. Permanganat titriert, bis eine in der Hitze beständige Violettfärbung auftritt. Die Ggw. anderer seltener Erden stört nicht, ebensowenig kleine Mengen von Manganosalzen. Während nach den bisherigen Beobachtungen Persulfate nur in der Hitze Cerosalze oxydieren, tritt diese Rk. bei Ggw. von etwas Silbernitrat, wie jetzt gefunden wurde, schon in der Kälte je nach der Konzentration mehr oder weniger schnell ein. Mit Hilfe dieser Rk. kann man aus rohem Ceronitrat in der Kälte und mit guter Ausbeute in einfachster Weise ein reines Cerisalz abscheiden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 37—43. [2/1.*] Ferrara. Inst. f. allgemeine Chemie d. Univ.) POSNER.

G. J. Roman, *Die schädliche Einwirkung von Sauerstoff auf Feinsilber.* Beim *Gießen von Feinsilber* und hochprozentigen Feinsilberlegierungen (mit Cu) beobachtet man oft, daß trotz aller Vorsicht zur Verhütung von Luftzutritt blasige Güsse erhalten werden. Nach dem Vf. ist dies auf die Verwendung von Elektrolytsilber, welches etwas Elektrolytlauge ($AgNO_3$ usw.) enthält, zurückzuführen. Wird Elektrolytsilber vor dem Einschmelzen in einem Mörser zerstoßen, mit h. W. ausgewaschen und getrocknet, so erhält man blasenfreie Güsse. In dem Waschwasser konnte Vf. Ag nachweisen und eine saure Rk. feststellen. — Hieran schließen sich Zuschriften von **Stahl**, sowie **G. J. Roman**, welche technische Bemerkungen über das *Einschmelzen von Elektrolytsilber* enthalten. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie" **13**. 221—25. 8/5. [9/1., 12/1., 21/1. und 13/2.] Pforzheim und Seesen a. Harz.) GROSCHUFF.

S. Tschumanow, *Einwirkung von KOH auf Atakamit.* Bei Einw. von KOH auf $CuCl_2 \cdot 3\,CuO \cdot 3\,H_2O$ bei Zimmertemp. erhält man eine dunkelbraune Verb. der Zus. $H_2O \cdot 4\,CuO$. Vf. bestimmte die Zus. der bei Einw. von KOH auf *Cu-Salze* erhaltenen dunkelbraunen Stoffe (Hydrate?). Die Zahlen der nachstehenden Tabelle beziehen sich 1. auf die bei Zimmertemp. erhaltenen u. gewaschenen Verbb., 2. auf die nach Fällung auf 100° erhitzten und mit h. W. gewaschenen Prodd.:

	1.	2.
$CuCl_2$ wurde mit KOH-Lsg. versetzt	3,34 $H_2O \cdot 7\,CuO$	2,36 $H_2O \cdot 9\,CuO$
KOH „ „ $CuCl_2$-Lsg. „	2,59 $H_2O \cdot 8{,}5\,CuO$	3,31 $H_2O \cdot 7\,CuO$
$CuSO_4$ „ „ KOH-Lsg. „	2,98 $H_2O \cdot 7\,CuO$	—
Atakamit + KOH	5,07 $H_2O \cdot 4\,CuO$	—

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1268—69. 24/7. 1915. Lab. f. allgem. Chemie. Berginst. Ekaterinoslaw.) SCHÖNFELD.

S. Tschumanow, *Einwirkung von Ammoniumbromid auf Atakamit* (vgl. vorst. Ref.). Vf. untersuchte die Rk. zwischen *Atakamit*, $CuCl_2 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$ u. NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $AgNO_3$, $HgCl_2$ und NH_4Br. Am schnellsten reagiert NH_4Br (noch energischer NH_4J). Das bei Einw. von NH_4Br auf Atakamit erhaltene unl. Prod. stellt dunkelgrüne Krystalle dar und hat die Zus.: $\left[Cu\left(\begin{matrix}NH_4\\NH_4\end{matrix}Cu\right)_3\right]Br_2 \cdot 10NH_4Br$. Bei Einw. von W. färbt sich die Verb. blau und schließlich dunkelbraun; Zus. des braunen Prod.: $1{,}4CuO \cdot H_2O$. — Aus der rotbraunen Mutterlauge krystallisierte eine gelbgrüne Verb. aus von der Zus. 0,44% Cu, 17,5% NH_3, 83,5% Br, 0,79% Cl. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1269—72. 24/7. 1915.) SCHÖNFELD.

Organische Chemie.

Alfred Holt, *Die Darstellung von Äthylbromid.* (Vgl. WESTON, Journ. Chem. Soc. London **107**. 1489; C. **1916**. I. 92.) Zu dem k. Gemisch von 1500 ccm konz. H_2SO_4 und 900 ccm W. fügt man langsam 1500 ccm absol. A., wobei eine größere Temperaturerhöhung zu vermeiden ist; nach dem Erkalten gibt man 1100—1200 g KBr oder die äquivalente Menge NaBr hinzu. Das ganze Gemisch wird in einer 14 l-Flasche auf einem Sandbade auf die niedrigste Temp. erhitzt, bei welcher *Äthylbromid* übergeht. Die Dest. dauert 8—9 Stdn. Das Prod. wird in W. gesammelt, mehrfach mit W. gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet; es ist praktisch frei von Ä. Ausbeute bis zu 96% des angewandten Bromids, selten unter 90%. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 1—2. Januar 1916. [23/11. 1915]. Liverpool. Univ.) FRANZ.

O. Bailly, *Über den Mechanismus der Einwirkung des dreibasischen Natriumphosphats auf Glycerin-α-monochlorhydrin.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 155—59. 1/3. — C. **1916**. I. 408.) DÜSTERBEHN.

J. v. Braun, *Synthese von Oxybasen und homologen Cholinen.* Die von dem Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1782; C. **1913**. II. 256) beschriebenen gebromten Benzoesäureester, $Br \cdot [CH_2]_x \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, geben bei der Umsetzung mit sekundären Aminen Verbb. vom Typus $R_2N \cdot [CH_2]_x \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, die weiterhin leicht in Oxybasen, $R_2N \cdot [CH_2]_x \cdot OH$, übergehen. Aus diesen entstehen schließlich durch Addition von Halogenalkylen die Cholinhomologen, $R_3N(Cl) \cdot [CH_2]_x \cdot OH$. Die Synthese dieser Verbb. bietet, soweit die Verseifung des Benzoylrestes in den in der ersten Phase gebildeten Benzoylverbb., $R_2N \cdot [CH_2]_x \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, in Frage kommt, keine Schwierigkeiten; diese Verbb. lassen sich glatt durch Alkalien verseifen. Komplizierter verläuft die Einw. der Bromalkylbenzoesäureester auf sekundäre Amine, die in indifferenten Lösungsmitteln (Bzl.) u. bei etwas erhöhter Temp. (Wasserbad) ausgeführt wird. Unter den Versuchsbedingungen können die primär entstehenden Verbb. $R_2N \cdot [CH_2]_x \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ eine weitere Veränderung erleiden u. sich in Benzoate quaternärer cyclischer Basen von der Form I. umlagern. Diese Benzoate sind so hygroskopisch, daß sich ihr Verhalten beim Erhitzen nicht einwandsfrei feststellen läßt; indessen weist der dabei auftretende Benzoesäureestergeruch darauf hin, daß sie sich entsprechend den quartären Chloriden der Pyrrolidin- und Piperidinreihe im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} R_2N < [CH_2]_x \\ | \\ O \cdot CO \cdot C_2H_5 \end{matrix} = R \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 + R \cdot N < [CH_2]_x$$

spalten. — Von den nach dem neuen Verf. gewonnenen Homologen des Cholins zeigt das γ-Homocholin eine stärkere physiologische Wrkg., als das Cholin selbst, was auch schon BERLIN (Ztschr. f. Biologie **57**. 1; C. **1911**. II. 1679) gefunden hat. Eine Verlängerung der hydroxylhaltigen Kohlenwasserstoffkette steigert die Wirksamkeit nicht mehr allzu sehr; das Oxyamyltrimethylammoniumchlorid, $HO \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$, zeigt eine viel geringere Zunahme in seiner blutdrucksenkenden Wrkg. gegenüber dem Homocholinchlorid, als dieses letztere dem Cholinchlorid gegenüber.

I. $R_2 \cdot N < \begin{matrix} [CH_2]_x \\ | \\ O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ II. $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > N < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

Benzoyl-γ-oxypropyldimethylamin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. Aus Dimethylamin in Bzl. mittels γ-Brompropylbenzoesäureester im Rohr auf dem Wasserbade. Fl., Kp_{20} 159—160°; seine Salze sind, ebenso wie die aller im folgenden beschriebenen benzoylierten Oxybasen, ölig. — *γ-Oxypropyldimethylamin*, $C_5H_{13}ON$. Aus der Benzoylverb. mittels 10%ig. NaOH u. der zur Lsg. erforderlichen Menge A. Fl., Kp. 163—164°; mischbar mit W. — *Pikrat*. Rotgelbe Krystalle. — *Jodmethylat*, $C_8H_{16}ONJ$. F. 195°; wl. in k. A. — *Homocholinchlorid*, $(CH_3)_3N(Cl) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (BERLIN, l. c.). Aus dem Jodmethylat mittels AgCl. — *γ-Benzoyloxypropyldiäthylamin*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Aus Diäthylamin und γ-Brompropylbenzoesäureester in Bzl. auf dem Wasserbade. Schwach gelbliche Fl., $Kp_{.22}$ 180—181°. — *γ-Oxypropyldiäthylamin*, $HO \cdot [CH_2]_3 \cdot N(C_2H_5)_2$. Fl. $Kp_{.20}$ 84°. — *Jodmethylat*, $C_8H_{20}ONJ$. F. 175°; ll. in A. — Bei der Umsetzung von Dimethylamin mit δ-Brombutylbenzoesäureester erhält man nur in etwa 20% Ausbeute ein äther- u. säurelösliches Öl, das als δ-Dimethylaminobutylbenzoesäureester, $(CH_3)_2N \cdot [CH_2]_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, anzusehen ist, während als Hauptprod. das in W. l., in Ä. unl. Pyrrolidiniumsalz, $[CH_2]_4 > N(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, entsteht. Erwärmt man den Ester auf dem Wasserbade, so gibt er ein dickes, in W. l. Öl; letzteres liefert bei der Behandlung mit HCl neben Benzoesäure das Dimethylpyrrolidiumchlorid, das durch Überführung in das entsprechende $PtCl_4$-Salz, $C_{13}H_{28}N_2Cl_6Pt$ (Blättchen aus W., zers. sich bei 226—228°), charakterisiert wird. — Beim Erwärmen von Piperidin mit δ-Brombutylbenzoesäureester in Bzl. auf dem Wasserbade erhält man den *Piperidobutylbenzoesäureester*, $C_5H_{10}N \cdot [CH_2]_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, als ein in Ä. l. Öl, das bei dem Vers., es zu destillieren, in das in W. ll., dickölige *Piperidylpyrrolidiniumbenzoat* (II.) übergeht. — Das *Piperidylpyrrolidiniumbromid*, $C_5H_{10} > N(Br) < C_4H_8$, wird erhalten, wenn man Piperidin mit 1,4-Dibrombutan oder Pyrrolidin mit 1,5-Dibrompentan in Ggw. von 3%ig. NaOH auf dem Wasserbade erwärmt. Es schm. bei 230° und ist in A. sll. — *Jodid*. Nadeln aus A., F. 178—180°; wl. in A. — *Chlorid*. Zerfließliche Krystallmasse. — *$PtCl_4$-Salz*, $C_{18}H_{36}N_2Cl_6Pt$. Gelbe Nadeln, F. 228° (Zers.), ll. in W. — *$AuCl_3$-Salz*. F. 255°; kaum l. in W. — Das *Bispyrrolidiniumbromid*, $C_4H_8 > N(Br) < C_4H_8$, bezw. das *Bispyrrolidiniumjodid*, $C_4H_8 > N(J) < C_4H_8$, entsteht beim Erwärmen von Pyrrolidin mit 1,4-Dibrom-, bezw. 1,4-Dijodbutan in Ggw. von NaOH auf dem Wasserbade. Die Salze sind noch hygroskopischer, als die Piperidylpyrrolidiniumsalze; dasselbe gilt von dem Chlorid. — *$PtCl_4$-Salz*, $C_{16}H_{32}N_2Cl_6Pt$. Blättchen, F. 230°; ll. in h. W. — *δ-Oxybutylpiperidin*, $C_5H_{10} > N \cdot [CH_2]_4 \cdot OH$. Durch Verseifen des Piperidobutylbenzoesäureesters. Ziemlich dicke Fl., Kp_{18} 129°. — *HCl-Salz*, $C_9H_{20}OCl$. Blättchen aus A. + Ä., F. 160 bis 161°; ll. in A. — *Pikrat*. Erweicht bei 100°; schm. bei 109°; ll. in A. — *Jodmethylat*, $C_{10}H_{22}ONJ$. F. 107°; sll. in A. — *Benzoyloxyamyldiäthylamin*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot N(C_2H_5)_2$. Aus Diäthylamin und ε-Bromamylbenzoesäureester in Bzl. auf dem Wasserbade. Schwach gelbliches Öl, $Kp_{.20}$ 201—202°. — *Oxyamyldiäthyl-*

amin, $HO \cdot [CH_2]_5 \cdot N(C_2H_5)_2$. Ziemlich zähe Fl., $Kp._{18}$ 125°. — *Piperidoamylbenzoesäureester*, $C_5H_{10}N \cdot [CH_2]_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Piperidin und ε-Bromamylbenzoesäureester in Bzl. auf dem Wasserbade. Ziemlich zähe Fl., $Kp._{18}$ 226—228°. — *Oxyamylpiperidin*, $C_5H_{10}N \cdot [CH_2]_5 \cdot OH$. Fl., $Kp._{22}$ 150—152°. — *Pikrat*. Gelbe Nadeln, F. 65—70°. — *Jodmethylat*, $C_{11}H_{24}ONJ$. Krystalle aus A. + Ä., F. 65—70°. — Der *Pyrrolidoamylbenzoesäureester*, $C_4H_8{>}N \cdot [CH_2]_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, wird bei der Einw. von ε-Bromamylbenzoesäureester auf Pyrrolidin erhalten und läßt sich, ohne daß Umlagerung eintritt, fassen, wenn man den rohen Ester mit HCl aufnimmt, durch Alkali in Freiheit setzt, ausäthert und bei niedriger Temp. den Ä. und das überschüssige Pyrrolidin entfernt. Bei dem Vers., den Ester zu destillieren, erhält man das Piperidylpyrrolidiniumbenzoat. — *Oxyamylpyrrolidin*, $C_4H_8{>}N \cdot [CH_2]_5 \cdot OH$. Durch Verseifung des rohen Pyrrolidoamylbenzoesäureesters. Zähe Fl., $Kp._{19}$ 142 bis 143°. — *HCl-Salz*. F. 77—79°; ll. in A. — *Pikrat*, $C_{15}H_{22}O_8N_4$. Krystalle aus A. + Ä.; F. 84°. — Das beim Erwärmen von ε-Bromamylbenzoesäureester mit Dimethylamin in Bzl. erhaltene Reaktionsprod. gibt beim Ausziehen mit verd. S. u. bei nachfolgender Fällung der erhaltenen sauren Lsg. durch Alkalien ein Öl, das nur z. T. in Ä. geht, der Hauptmenge nach zwischen der alkal. Fl. und dem Ä. suspendiert bleibt. Die Verb., die nach mehrmaligem Lösen in A. und Fällen mit Ä. zu einer festen, hygroskopischen M. erstarrt, bildet sich reichlich, wenn man den im Ä. enthaltenen *Dimethylaminoamylbenzoesäureester*, $(CH_3)_2N \cdot [CH_2]_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, zu destillieren versucht. Sie ist als *Dimethylpiperidiniumbenzoat*, $C_5H_{10}N(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, anzusehen, da sie nach der Behandlung mit konz. HCl das Pt-Salz des Dimethylpiperidiniumchlorids liefert. — *Oxyamyldimethylamin*, $HO \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CH_3)_2$. Bei der Verseifung des rohen Dimethylaminoamylbenzoesäureesters. Etwas zähe Fl., $Kp._{25}$ 115—116°; l. in W., ist mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. — *Jodmethylat*, $C_8H_{20}ONJ$. Blättchen aus A., F. 134°; l. in A. — *Chlormethylat*, *Pentahomocholinchlorid*, $(CH_3)_3N(Cl) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Weiße Krystallmasse. — *Entsprechendes Pt-Salz*, $C_{16}H_{40}O_2N_2Cl_6Pt$. Hellgelbe Nadeln aus W. + A., F. 213°; ll. in W., swl. in A. — *Entsprechendes Au-Salz*, $C_8H_{20}ONCl_4Au$. Braungelbe Blättchen aus W., sintert etwas oberhalb 140°, ist bei 147° geschm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 966—77. 20/5. [30/3.] Breslau. Chem. Inst. der Univ.)

SCHMIDT.

Michele Giua, *Die molekularen Additionsverbindungen in der organischen Chemie.* Vf. will versuchen, zu einer Klassifizierung der molekularen Additionsverbb. der organischen Chemie zu gelangen. Es handelt sich dabei nur um Additionsverbb. solcher organischer Substanzen, welche nach unserer Kenntnis in bezug auf die an der B. der Additionsverb. beteiligten Atome oder Gruppen einen vollständig gesättigten Charakter besitzen, wie z. B. die Additionsverbb. aromatischer KW-stoffe mit Pikrinsäure. Die vorliegende Mitteilung beschäftigt sich zunächst mit den Verbb., welche einige *Polynitrokörper* mit *p-Aminoacetophenon* liefern. Vf. untersucht das kryoskopische Verhalten eines Gemisches der sich addierenden Substanzen, auch dann, wenn sich eine Additionsverb. durch Krystallisation abscheiden läßt. Es ist bekannt, daß *p-Aminoacetophenon* mit *1,3,5-Trinitrobenzol* eine tiefrote Additionsverb. liefert (vgl. SUDBOROUGH, BEARD, Journ. Chem. Soc. London **97**. 773; C. **1910**. I. 2077); ebenso addiert es Trinitrotoluol(1,2,4,6) und Pikrinsäure. Man sollte daher annehmen, daß die Entstehung der Pikrinsäureverb. auf die Ggw. der Nitrogruppen im Trinitrophenol zurückzuführen ist, und a priori wäre zu folgern, daß sich die rote Farbe der Additionsverbb. in der Reihenfolge Trinitrotoluol-Trinitrobenzol-Trinitrophenol vertiefen müßte. In Wirklichkeit sind die ersten beiden Verbb. tiefrot, die Pikrinsäureverb. aber gelb. Wenn die B. des p-Aminoacetophenonpikrats auf die Ggw. des phenolischen Hydroxyls zurückzuführen ist, so üben die Nitrogruppen keinen auffallenden Einfluß aus, während ein

solcher Einfluß in verschiedenen Fällen erkennbar ist aus der Ähnlichkeit der Trinitrobenzol-, symm. Trinitrotoluol- und Trinitrophenolverbb.

p-Aminoacetophenon gibt mit *α-Trinitrotoluol* nach den kryoskopischen Beststt. eine *Additionsverb.* von je 1 Mol. der beiden Komponenten. Die Verb. ist intensiv rot, F. 94°. Das Eutektikum zwischen der Verb. und Trinitrotoluol schm. bei 73°, das zwischen der Verb. und Aminoacetophenon bei 85°. Die Verb. läßt sich aus A. in roten Prismen erhalten. Mit Aceton und Ammoniak entsteht eine granatrote Färbung. p-Aminoacetophenon gibt mit *Pikrinsäure* eine *Additionsverb.* C_8H_9NO, $C_6H_3O_7N_3$. Die beiden Komponenten geben beim Zusammenschmelzen eine rote Schmelze, die beim Erstarren gelb wird. Gelbe Nadeln aus A., F. 130—131°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 99—105. [16/1.*] Rom. Chem. Lab. Sanità Pubblica.) POSNER.

Frederick Daniel Chattaway und **George Roger Clemo**, *Polymorphismus bei halogensubstituierten Aniliden.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **107**. 1766; C. **1916**. I. 501.) Acet-2-chlor-4-brom- u. -4-chlor-2-bromanilid krystallisieren ebenfalls in zwei Formen; dieselbe Eigenschaft findet man bei den p-Nitrobenzoylderivaten der 2,4-dihalogensubstituierten Aniline. — Bei der Darst. von *Acet-2,4-dibromanilid* muß die B. von HBr und W. vermieden werden; man erhitzt die durch Anrühren von je 1 Mol. Acet-p-bromanilid u. geschm. Natriumacetat mit Eg. erhaltene Paste 5—6 Stdn. mit 1 Mol. Br in 8—10 Vol. Eg. auf dem Wasserbade und verd. das erkaltete Prod. mit W.; *2,4-Dibromanilin* erhält man durch 8—9-stdg. Kochen der Acetylverb. in A. mit konz. HCl. — *Acet-2-chlor-4-bromanilid*, Krystalle aus A., F. 151°, erhält man durch Einleiten der erforderlichen Menge Chlor in die k. Aufschwemmung von je 1 Mol. Acet-p-bromanilid u. geschm. Natriumacetat in Eg. — *Acet-4-chlor-2-bromanilid*, F. 137°, wird analog der Dibromverb. dargestellt. — Acet-2-chlor-4-bromanilid und Acet-4-chlor-2-bromanilid krystallisieren beim langsamen Abkühlen einer fast gesättigten Lsg. in Eg. in zarten Nadeln, die sich in die beständigen, derben Formen umwandeln.

Die Butyranilide wurden durch Erhitzen von Buttersäureanhydrid mit 1 Mol. Anilin erhalten. — *n-Butyr-2-chlor-4-bromanilid*, $C_{10}H_{11}ONClBr$, farblose Nadeln, F. 110°, sll. in A., l. in PAe. — *n-Butyr-4-chlor-2-bromanilid*, $C_{10}H_{11}ONClBr$, farblose Nadeln aus PAe. + Bzl., F. 111,5°, sll. in A. — Die Phenylacet- und Nitrobenzanilide wurden aus den Säurechloriden und Anilinen in Ä. in Ggw. von Pyridin dargestellt. — *Phenylacet-2-chlor-4-bromanilid*, $C_{14}H_{11}ONClBr$, farblose Nadeln aus A., F. 150°. — *Phenylacet-4-chlor-2-bromanilid*, $C_{14}H_{11}ONClBr$, Nadeln aus A., F. 148°. — *Phenylacet-2,4-dibromanilid*, $C_{14}H_{11}ONBr_2$, Nadeln aus A., F. 160°. — *o-Nitrobenz-2-chlor-4-bromanilid*, $C_{13}H_8O_3N_2ClBr$, Nadeln aus A., F. 165°. — *o-Nitrobenz-2,4-dibromanilid*, $C_{13}H_8O_3N_2Br_2$, gelbliche Tafeln aus A., F. 178°, ll. in sd. Eg. — *o-Nitrobenz-4-chlor-2-bromanilid*, $C_{13}H_8O_3N_2ClBr$, farblose Tafeln aus A., F. 166°. — *o-Nitrobenz-2,4-dichloranilid*, $C_{13}H_8O_3N_2Cl_2$, farblose Tafeln aus A., F. 153,5°. — *m-Nitrobenz-2-chlor-4-bromanilid*, $C_{13}H_8O_3N_2ClBr$, farblose Nadeln aus Eg., F. 191°, wl. in sd. A. — *m-Nitrobenz-2,4-dibromanilid*, $C_{13}H_8O_3N_2Br_2$, farblose Nadeln aus A., F. 165°. — *m-Nitrobenz-4-chlor-2-bromanilid*, $C_{13}H_8O_3N_2ClBr$, farblose Tafeln aus Eg., F. 167,5°, ll. in A., Eg. — *m-Nitrobenz-2,4-dichloranilid*, $C_{13}H_8O_3N_2Cl_2$, farblose Tafeln aus Eg., F. 183°. — *p-Nitrobenz-2-chlor-4-bromanilid*, $C_{13}H_8O_3N_2ClBr$, unbeständige, fast farblose, haarähnliche Krystalle und beständige, sechsseitige, gelbliche Tafeln aus A., F. 199°, zll. in sd. Eg., wl. in sd. A. — *p-Nitrobenz-2,4-dibromanilid*, $C_{13}H_8O_3N_2Br_2$, unbeständige, fast farblose, haarfeine Krystalle und beständige, derbe, sechsseitige, gelbliche Tafeln aus A., F. 194°, zll. in sd. Eg., l. in sd. A. — *p-Nitrobenz-4-chlor-2-bromanilid*, $C_{13}H_8O_3N_2ClBr$, unbeständige, fast farblose, feine Nadeln und beständige, gelbliche, sechsseitige, rhom-

bische Tafeln aus A., F. 174°, ll. in sd. Eg., l. in sd. A. — *p-Nitrobenz-2,4-dichloranilid*, $C_{13}H_8O_3N_2Cl_2$, unbeständige, fast farblose Nadeln und beständige, gelbliche, vierseitige Tafeln aus A., F. 174°, ll. in sd. Eg.

Die Phthalanile wurden durch mehrstdg. Erhitzen von je 1 Mol. Phthalsäureanhydrid u. Anilin auf 180° erhalten. — *Phthal-2-chlor-4-bromanil*, $C_{14}H_7O_2NClBr$, farblose Prismen aus Eg., F. 165°, zll. in sd. A. — *Phthal-4-chlor-2-bromanil*, $C_{14}H_7O_2NClBr$, farblose Prismen aus A., F. 140°, ll. in sd. Eg. — *Phthal-2,4-dichloranil*, $C_{14}H_7O_2NCl_2$, farblose Prismen aus A., F. 155°, zll. in sd. Eg. — *Phthal-2,4-dibromanil*, $C_{14}H_7O_2NBr_2$, Prismen aus Eg., F. 153,5°, zll. in sd. A. — Die Carbanilidsäureester wurden mittels Chlorameisensäureester und Pyridin in Ä. gewonnen. — *2-Chlor-4-bromcarbanilidsäuremethylester*, $C_8H_7O_2NClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO_2CH_3$, farblose Nadeln aus A., F. 76,5°, sll. in A. — *Äthylester*, $C_9H_9O_2NClBr$, farblose Nadeln aus A., F. 96°, ll. in A. — *2,4-Dibromcarbanilidsäuremethylester*, $C_8H_7O_2NBr_2$, farblose Nadeln aus A., F. 97°. — *Äthylester*, $C_9H_9O_2NBr_2$, Nadeln aus A., F. 101°. — *4-Chlor-2-bromcarbanilidsäuremethylester*, $C_8H_7O_2NClBr$, Nadeln aus A., F. 87,5°, sll. in A. — *Äthylester*, $C_9H_9O_2NClBr$, Nadeln aus A., F. 90°, sll. in A. — *2,4-Dichlorcarbanilidsäuremethylester*, $C_8H_7O_2NCl_2$, Nadeln aus A., F. 70,5°, äußerst ll. in A. — *Äthylester*, $C_9H_9O_2NCl_2$, Nadeln aus A., F. 89°, ll. in A. — Bei 40-stdg. Erhitzen mit 4 Mol. Harnstoff auf 180° geben die disubstituierten Aniline symm. tetrasubstituierte Diphenylharnstoffe. — *symm. 2,2'-Dichlor-4,4'-dibromdiphenylharnstoff*, $C_{13}H_8ON_2Cl_2Br_2 = CO(NH \cdot C_6H_3ClBr)_2$, farblose, feine Nadeln aus Nitrobenzol, F. 279°, swl. in sd. Eg. — *symm. 4,4'-Dichlor-2,2'-dibromdiphenylharnstoff*, $C_{13}H_8ON_2Cl_2Br_2$, Nadeln aus Nitrobenzol, F. 274°.

Die Dihalogenaniline geben bei einstündigem Erhitzen mit 5 Mol. Oxalester auf 220° Oxanilidsäureester und etwas Oxanilide, die mittels A. getrennt werden können; die Oxanilidsäuren erhält man beim Einleiten von Dampf in die Suspension der Ester in einer Lsg. von $^1/_2$ Mol. Na_2CO_3 in viel W. — *2-Chlor-4-bromoxanilidsäureäthylester*, $C_{10}H_9O_3NClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$, Nadeln aus A., F. 124°. — *2-Chlor-4-bromoxanilidsäure*, $C_8H_5O_3NClBr$, Nadeln, F. 131° (Zers.). — *symm. 2,2'-Dichlor-4,4'-dibromoxanilid*, $C_{14}H_6O_2N_2Cl_2Br_2 = (\cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3ClBr)_2$, Nadeln aus Nitrobenzol, F. 285°, wl. in sd. A., Eg. — *2-Chlor-4-bromoxanilidsäureamid*, $C_8H_6O_2N_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$, aus dem Äthylester in w. A. beim Einleiten von NH_3, farblose Nadeln, F. 243°, zll. in h. A., ll. in h. Nitrobenzol. — *4-Chlor-2-bromoxanilidsäureäthylester*, $C_{10}H_9O_3NClBr$, Nadeln aus A., F. 121°. — *4-Chlor-2-bromoxanilidsäure*, $C_8H_5O_3NClBr$, Nadeln aus Bzl., F. 126—127° (Zers.); krystallisiert aus W. mit $1H_2O$. — *symm. 4,4'-Dichlor-2,2'-dibromoxanilid*, $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2Br_2$, Nadeln aus Nitrobenzol, F. 295°, swl. in sd. Eg. — *4-Chlor-2-bromoxanilidsäureamid*, $C_8H_6O_2N_2ClBr$, Nadeln aus A., F. 236°. — *2,4-Dibromoxanilidsäureäthylester*, $C_{10}H_9O_3NBr_2$, haarähnliche Krystalle aus A., F. 130°. — *2,4-Dibromoxanilidsäure*, $C_8H_5O_3NBr_2$, Nadeln aus Bzl., F. 138° unter Zerfall in 2,4-Dibromformanilid u. CO_2; krystallisiert aus W. mit $1H_2O$. — *2,4,2',4'-Tetrabromoxanilid*, $C_{14}H_8O_2N_2Br_4$, farblose Nadeln aus Nitrobenzol, F. 298°, 150 ccm sd. Eg. lösen 0,1 g. — *2,4-Dibromoxanilidsäureamid*, $C_8H_6O_2N_2Br_2$, Nadeln aus A., F. 250°.

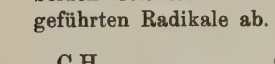
Malonester gibt beim Kochen mit Dihalogenanilinen Malonanilide u. Malonanilidsäureester, aus denen die Malonanilidsäuren u. Malonanilidsäureamide wie die entsprechenden Oxalsäurederivate erhalten werden. — *2,2'-Dichlor-4,4'-dibrommalonanilid*, $C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_2Br_2 = CH_2(CO \cdot NH \cdot C_6H_3ClBr)_2$, farbl. Nadeln aus Eg., F. 214°, wl. in siedendem A. — *2-Chlor-4-brommalonanilidsäureäthylester*, $C_{11}H_{11}O_3NClBr$, Tafeln aus A., F. 81,5°. — *2-Chlor-4-brommalonanilidsäure*, $C_9H_7O_3NClBr$, Prismen aus A. oder W., F. 165° unter Zerfall in CO_2 und Acet-2-chlor-4-bromanilid. — *2-Chlor-4-brommalonanilidsäureamid*, $C_9H_8O_2N_2ClBr$, Nadeln

aus A., F. 149°. — *4,4'-Dichlor-2,2'-dibrommalonanilid*, $C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_2Br_2$, Prismen aus Eg., F. 221°. — *4-Chlor-2-brommalonanilidsäureäthylester*, $C_{11}H_{11}O_3NClBr$, Tafeln aus A., F. 83,5°. — *4-Chlor-2-brommalonanilidsäure*, $C_9H_7O_3NClBr$, Prismen aus W., F. 161° unter Zerfall in CO_2 und Acet-4-chlor-2-bromanilid. — *4-Chlor-2-brommalonanilidsäureamid*, Nadeln aus A., F. 159°, sll. in A. — *2,4-Dibrommalonanilidsäureamid*, $C_9H_8O_2N_2Br_2$, Nadeln aus A., F. 164°, sll. in A.

Die aus den Säurechloriden in Ä. in Ggw. von Pyridin dargestellten Dihalogenbenzolsulfanilide geben mit HOCl oder HOBr beständige N-Halogenderivate. — *Benzolsulf-2-chlor-4-bromanilid*, $C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, Prismen aus A., F. 122°, sll. in h. A. — *Benzolsulf-2-chlor-4-bromphenylchloramid*, $C_{12}H_8O_2N \cdot Cl_2BrS = C_6H_3ClBr \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, farblose Prismen aus Chlf. + PAe., F. 111 bis 112° (bei schnellem Erhitzen). — *Benzolsulf-4-chlor-2-bromanilid*, Prismen aus A., F. 128°, sll. in A., Eg. — *Benzolsulf-4-chlor-2-bromphenylchloramid*, $C_{12}H_8O_2N \cdot Cl_2BrS$, farblose Prismen, F. 123°. — *p-Toluolsulf-2-chlor-4-bromanilid*, farblose Tafeln, F. 121°, ll. in A. — *p-Toluolsulf-2-chlor-4-bromphenylchloramid*, $C_{13}H_{10}O_2N \cdot Cl_2BrS$, farblose Prismen aus Chlf., F. 78°. — *p-Toluolsulf-2,4-dibromanilid*, Tafeln aus A., F. 134°. — *p-Toluolsulf-2,4-dibromphenylchloramid*, $C_{13}H_{10}O_2NClBr_2S$, Prismen aus Chlf., F. 78°. — *p-Toluolsulf-4-chlor-2-bromanilid*, Tafeln aus A., F. 126,5°. — *p-Toluolsulf-4-chlor-2-bromphenylchloramid*, Prismen aus Chlf., F. 77°, sll. in Chlf. — *p-Nitrotoluol-o-sulf-2-chlor-4-bromanilid*, $C_6H_3ClBr \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NO_2$, gelbliche Prismen aus Eg., F. 164,5°, zll. in A. — *p-Nitrotoluol-o-sulf-2-chlor-4-bromphenylchloramid*, $C_{13}H_9O_4N_2Cl_2BrS = C_6H_3ClBr \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NO_2$, farblose Prismen, F. 123—124°. — *p-Nitrotoluol-o-sulf-4-chlor-2-bromanilid*, gelbliche Prismen, F. 165°, zll. in A., Eg. — *p-Nitrotoluol-o-sulf-4-chlor-2-bromphenylchloramid*, $C_{13}H_9O_4N_2Cl_2BrS$, farblose Prismen, F. 122°. — *p-Nitrotoluol-o-sulf-2,4-dibromanilid*, schwach gelbliche Prismen, F. 173°, zll. in A., ll. in Eg. — *p-Nitrotoluol-o-sulf-2,4-dibromphenylchloramid*, $C_{13}H_9O_4N_2ClBr_2S$, Prismen, F. 124—125°.

Die diazotierten Dihalogenaniline geben mit alkal. β-Naphthol Azoverbb. — *2-Chlor-4-brombenzolazo-β-naphthol*, $C_{16}H_{10}ON_2ClBr = C_6H_3ClBr \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, rote Tafeln aus Eg., F. 210°. — *4-Chlor-2-brombenzolazo-β-naphthol*, $C_{16}H_{10}ON_2ClBr$, rote Tafeln aus Eg., F. 193°. — *2,4-Dibrombenzolazo-β-naphthol*, $C_{16}H_{10}ON_2Br_2$, rote Prismen aus Eg., F. 203°. — An zahlreichen Krystallen hat T. V. Barker die Auslöschungsrichtung bestimmt. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 89—105. Januar 1916. [14/12. 1915]. Oxford. Univ. Chem. Lab.) Franz.

E. Wedekind und **Wold. Mayer**, *Über das Verhalten ditertiärer aromatischer Basen gegen Halogenalkyle. Über das asymmetrische Stickstoffatom. 49.* (48. Mitteilung s.: Wedekind, Bandau, Liebigs Ann. **404**. 322; C. **1914**. I. 2057.) Wie Wedekind u. Mayer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 303; C. **1909**. I. 544) gezeigt haben, hängt die Additionsfähigkeit ditertiärer aromatischer Basen gegenüber Halogenalkylen (2 Mol.) einerseits von der Anzahl der Kohlenstoffatome, die die beiden Stickstoffatome verketten, andererseits von dem Gruppengewicht der eingeführten Radikale ab. Zugrunde gelegt wurde bei den Verss. der durch nebenstehende Formel wiedergegebene Typus. Die Vff. berichten jetzt über weitere Verss. in dieser Richtung. Nach den früheren Verss. kann man bei geeigneter Variation von Base und Halogenalkyl je nach den Versuchsbedingungen das diquartäre Salz oder das Aminammoniumsalz erhalten. Letzteres ist wichtig, da die dem tertiären Stickstoff noch innewohnende Additionsfähigkeit auch die Aufnahme eines anderen Halogenalkyls gestatten sollte (vgl. das folgende Ref.). Dies war bei dem früher beschriebenen Methyläthylphenyläthylphenylaminoäthylammoniumjodid, $(C_2H_5)(C_6H_5)N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5)(C_2H_5)(CH_3) \cdot J$, nicht der Fall. Unter



geeigneten Bedingungen entsteht nun aus 1 Mol. Allyljodid u. 1 Mol. Trimethylenbismonomethylanilin das *Methylallylphenylmethylaminopropylammoniumjodid*, $(CH_3)\cdot(C_6H_5)N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)(CH_3)(C_3H_5)\cdot J$, während mit überschüssigem Allyljodid das *Trimethylenbisphenylmethylallylammoniumjodid*, $J\cdot(C_3H_5)(CH_3)(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)(CH_3)(C_3H_5)\cdot J$, entsteht. Das diquartäre Salz ist das unbeständigere. Das Aminoammoniumsalz besitzt noch Additionsvermögen. Verss., aus 1 Mol. Benzylbromid und 1 Mol. Trimethylenbismonomethylanilin das entsprechende Aminammoniumsalz darzustellen, waren vergeblich, es entsteht stets das schon früher beschriebene *Trimethylenbisphenylmethylbenzylammoniumbromid*, während die entsprechende Menge Ditertiärbase unverändert bleibt. Spaltungsverss. mit der Methyläthylphenylaminoäthylammoniumbase und dem Trimethylenbisphenylmethylbenzylammoniumhydroxyd hatten kein positives Resultat. — *Methylphenylallylmethylphenylaminopropylammoniumjodid*, $C_{20}H_{27}N_2J$. Aus äquimolekularen Mengen Trimethylenbismethylanilin und Allyljodid unter Kühlung. Wird durch Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Ä. gereinigt. Zersetzungspunkt 128° (unscharf). — *Trimethylenbisphenylmethylallylammoniumjodid*, $C_{33}H_{32}N_2J_2$. Aus 1 Mol. Trimethylenbismethylanilin und $2^1/_2$ Mol. Allyljodid unter Kühlung. Krystalle aus Methylalkohol + Ä., Zersetzungspunkt 117° (unscharf). — *Trimethylenbisphenylmethylbenzylammoniumbromid*, $C_{31}H_{36}N_2Br_2$. Aus 1 Mol. Benzylbromid und 1 Mol. Trimethylenbismethylanilin. Krystalle aus Methylalkohol + Ä. — *Methyläthylphenyläthylphenylaminoäthylammoniumjodid*, $C_{19}H_{27}N_2J$. Wird zweckmäßig aus sd. Methylalkohol umkrystallisiert; Zersetzungspunkt 182°. — *Methyläthylphenyläthylphenylaminoäthylammonium-d-camphersulfonat*, $C_{29}H_{42}O_4N_2S$. Aus dem Jodid u. d-Silbercamphersulfonat in Methylalkohol. Rechteckige Tafeln; Zersetzungspunkt 150°; $[\alpha]_D = +10{,}20°$ (0,1960 g Substanz in 10 ccm Methylalkohol). — *Trimethylenbisphenylmethylbenzylammonium-d-camphersulfonat*, $C_{51}H_{64}O_8N_2S_2$. Nadeln, Zersetzungspunkt 172°. — *Trimethylenbisphenylmethylbenzylammonium-d-bromcamphersulfonat*, $C_{51}H_{46}O_8N_2Br_2S_2$. Krystalle aus Methylalkohol + Ä.; Zersetzungspunkt 210°; $[\alpha]_D = +52{,}08°$ (0,2362 g Substanz in 10 ccm A.). — *Äthylenbisäthylmethylphenylammoniumbromid*, $C_{20}H_{30}N_2Br_2$. Beim Hinzufügen von KBr zu dem aus Äthylenbisäthylanilin und Dimethylsulfat erhaltenen Salz. Krystalle aus A. + Ä., zers. sich unscharf gegen 112°; zers. sich beim Aufbewahren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 936—41. 20/5. [11/3.].) SCHMIDT.

E. Wedekind und **Th. Goost**, *Über Stereoisomerie bei Verbindungen mit zwei unter sich ungleichen asymmetrischen Stickstoffatomen. Über das asymmetrische Stickstoffatom. 50.* (Vgl. das vorhergehende Ref.) Nachdem sich gezeigt hat, daß die Aminammoniumsalze $(R_1)(R_2)(R_3)Hlg\cdot N\cdot[CH_2]_x\cdot N(R_1)(R_2)$ ein weiteres Halogenalkyl aufnehmen können, ist die Darst. von diquartären Ammoniumbasen, die zwei unter sich verschiedene asymmetrische Stickstoffatome aufweisen, ermöglicht. Das Methylphenylallylmethylphenylaminopropylammoniumjodid gibt mit Benzylbromid das diquartäre *Trimethylenbisammoniummethylphenylallyljodidmethylphenylbenzylbromid*, $J\cdot(CH_3)(C_6H_5)(C_3H_5)N\cdot[CH_2]_3\cdot N(C_7H_7)(C_6H_5)(CH_3)\cdot Br$. Dieses Salz läßt sich durch ein besonderes Fraktionierungsverf. in zwei Isomere zerlegen, von denen das schwerer l. als *α-Salz*, das leichter l. als *β-Salz* bezeichnet wird. Ihre Zersetzungspunkte liegen 15° auseinander, und ihre Löslichkeiten in absol. A. verhalten sich wie 1 : 5,5. Die Verschiedenheit zeigt sich ferner bei der Überführung in Salze anderer SS. Von der *β*-Base wird man ein Perchlorat erhalten, dessen Zersetzungspunkt rund 19° tiefer liegt, als der des isomeren *α*-Perchlorates. Die *α*-Base liefert außer dem Perchlorat ein Dijodid, ein d-Camphersulfonat, ein d-Bromcamphersulfonat und ein sirupöses d-Tartrat. Verss., durch fraktionierte Krystallisation des Camphersulfonats und Bromcamphersulfonats die Base in die optisch

aktiven Komponenten zu spalten, führten zu keinem positiven Ergebnis. Da mit der β-Base überhaupt keine Spaltungsverss. angestellt wurden, bleibt das Problem der Aktivierung der beiden isomeren Basen vorläufig ungelöst. Nach der stereochemischen Theorie müßte das Trimethylenbisammoniummethylphenylallyljodidmethylphenylbenzylbromid in zwei inaktiven und vier aktiven Modifikationen auftreten, von denen die beiden ersteren nunmehr nachgewiesen sind.

Bei der Umsetznng von Äthylphenylmethyläthylphenylaminoäthylammoniumjodid mit Benzyljodid wird kein diquartäres Salz gebildet; die Ausgangsmaterialien werden unverändert (das Benzyljodid in mehr oder weniger verändertem Zustande) wiedergewonnen. — Die *Trimethylenbisammoniummethylphenylallyljodidmethylphenylbenzylbromide* erhält man, wenn man ein Gemisch von äquivalenten Mengen Methylphenylallylmethylphenylaminopropylammoniumjodid und Benzylbromid im Exsiccator sich selbst überläßt. Behandelt man das von überschüssigem Benzylbromid mittels Ä. befreite Gemenge von α- und β-Salz mit k. Methylalkohol, so geht das β-Salz in Lsg. und wird aus dieser durch Fällen mit Ä. abgeschieden. Das ungelöst bleibende α-Salz reinigt man durch wiederholtes Umkrystallisieren aus wenig sd. Methylalkohol. — *α-Base. Jodidbromid*, $C_{27}H_{34}N_2BrJ$. Farblose Schuppen aus Methylalkohol, zers. sich bei 143°; 100 ccm A. lösen bei Zimmertemp. 2,2 g Salz; bräunt sich zunächst an der Luft und wird dann wieder farblos. — *d-Bromcampher-sulfonat.* Weiße Nadeln aus Aceton; ll. in W.; $\alpha_D = +1{,}17°$ (0,2208 g Substanz in 10 ccm W. bei Zimmertemp. im 1 dm-Rohr). — *d-Camphersulfonat.* Nadeln aus Aceton; $\alpha_D = +0{,}23°$ (0,1712 g Substanz in 10 ccm W. bei Zimmertemp. im 1 dcm-Rohr). *Dijodid.* Aus dem Camphersulfonat und KJ in W. Farblose Schuppen; zers. sich bei ungefähr 143°; ist sehr zersetzlich und läßt sich daher nicht durch Umkrystallisieren reinigen. — *Perchlorat*, $C_{27}H_{34}O_8N_2Cl_2$. Blättchen aus A., Zersetzungspunkt 163—164°; verpufft bei weiterem Erhitzen. — *β-Base. Jodidbromid*, $C_{27}H_{34}N_2BrJ$. Flocken aus Methylalkohol + Ä.; Zersetzungspunkt 128°; sll.; 100 ccm A. lösen bei Zimmertemp. 12 g Salz. Das Salz ist stets etwas gelblich gefärbt und nimmt allmählich eine bläuliche Färbung an. — *Perchlorat*, $C_{27}H_{34}O_8N_2Cl_2$. Blättchen; zers. sich unscharf zwischen 142 und 149°; färbt sich schnell blau. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 942—49. 20/5. [11/3.] Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

L. Reutter, *Quecksilbersalicylat und -methylsalicylat.* Läßt man auf Methylsalicylsäure, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, gelbes HgO oder Mercuriacetat in sd. wss. Lsg. einwirken, so gelangt man zum basischen Quecksilbermethylsalicylat, $CH_3O \cdot C_6H_3 \cdot COO \cdot Hg$, ll. in Chlf., reagiert nicht mit Natronlauge, unl. in KCN und Schwefelammonium. Aus Natriummethylsalicylat und einem Hg-Salz erhält man weißes, in W. unl., neutrales Mercurimethylsalicylat, $(CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot COO)_2Hg$. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **54**. 126. 2/3.) DÜSTERBEHN.

C. Harries und **Hans Adam**, *Weitere Untersuchungen über die Oxydation von Phenolen mit ungesättigter Seitenkette durch Ozon.* (Vgl. HARRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 868; C. **1915**. II. 186.) Das *Methylhomovanillin* wird rein dargestellt und genauer beschrieben. Durch Ozonisieren von Safrol u. durch Reduktion des Ozonids erhält man den *Homopiperonylaldehyd.* Dieser Aldehyd ist schon von SEMMLER u. BARTELT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2751; C. **1908**. II. 1437) durch Oxydation des Safrols mit Ozon in Bzl.-Lsg. dargestellt und als fester Körper vom F. 69° beschrieben worden. Die Befunde der Vff. decken sich nicht mit denjenigen der genannten Autoren. Brechungsindex und Dichte differieren stark, auch der Siedepunkt liegt niedriger. Der von den Vff. erhaltene Aldehyd ist ein dünnfl.,

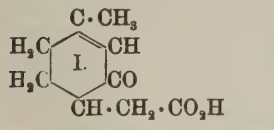
nicht krystallisierendes Öl. Nach der Ansicht der Vff. muß der feste Aldehyd ein Polymeres sein. Ferner haben die Vff. den Chavicolmethyläther in den *Homoanisaldehyd* übergeführt. Ergebnislos verliefen dagegen Verss., aus dem *Myristicin* und *Apiol* die entsprechenden Aldehyde zu gewinnen. Obwohl ganz schwaches Ozon angewandt wurde, erfolgt hier sofort Eintritt des Ozons in den Benzolkern. — Der *Homovanillinmethyläther*, $C_{10}H_{12}O_3$, wird erhalten, wenn man Eugenolmethyläther in Essigester mit gewaschenem, ca. 5—7%ig. Ozon sättigt und das erhaltene, dickölige Ozonid in Ä. mittels Zinkstaub und Essigsäure reduziert. Hellgelbes Öl von schwachem, vanillinähnlichem Geruch; $Kp._{0,35}$ 121°; $D.^{20}_{20}$ 1,155; etwas l. in W.; n_D^{20} = 1,54257; n_α = 1,53905; n_β = 1,55761; reduziert FEHLINGsche Lsg. in der Wärme. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{15}O_3N_3$. Blättchen aus A., F. 163° (früher 181° angegeben). — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{17}O_4N_3$. Prismen aus wss. A., F. 159° (früher 157° angegeben). — *Oxim*, F. 91°. — *Homopiperonal*, $C_9H_8O_3$. Die Darst. ist die gleiche, wie oben angegeben. Da das Safrolozonid in Ä. unl. ist, reduziert man dasselbe in einem Gemisch von Essigester u. Ä. Ziemlich dünnfl., fast farbloses Öl, $Kp._{10}$ 137° unter Verharzung; $D.^{20}_{20}$ 1,2626; etwas l. in k. W.; $n_D^{20,5}$ = 1,55293; n_α = 1,54740; n_β = 1,56701; reduziert FEHLINGsche Lsg. beim Erwärmen. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{11}O_3N_3$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 179—180°. — *Oxim*, $C_9H_9O_3N$. Blätter aus W., F. 115°. — *Homoanisaldehyd*, $C_9H_{10}O_2$. Darstellungsverf. wie vorher beschrieben. Öl, $Kp._{1,4—1,5}$ 78—79°; $Kp._9$ 117,5—118°; $D.^{20}_4$ 1,096; in W. wl.; n_D^{20} = 1,53593; n_α = 1,53073; n_β = 1,54900; n_γ = 1,56057; riecht in der Verdünnung heliotropartig; reduziert FEHLINGsche Lsg. in der Wärme. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{13}O_2N_3$. Nadeln aus absol. A., F. 175—176°; wl. in Ä. — *Oxim*, $C_9H_{11}O_2N$ (vgl. MANNICH, JACOBSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 196; C. **1910**. I. 819). Blättchen aus W., F. 120°. — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{16}ON_2$. Hellgelbe Blättchen aus absol. A., F. 95°. — Bei der Einw. von 1%ig. Ozon auf das *Myristicin* in Essigester entsteht das *Ozonid*, $C_{11}H_{12}O_3 \cdot 3O_3$. Feste, weiße, etwas klebrige M., die Ozonideigenschaften aufweist. — *Apiolozonid*, $C_{12}H_{14}O_4 \cdot 2O_3$. Auf dieselbe Weise wie das Myristicinozonid dargestellt; zeigt ganz ähnliche Eigenschaften. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1029—34. 20/5. [3/4.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

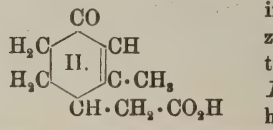
R. de Fazi, *Einige Derivate der Zimtsäure. Synthese der α-Äthyl-β-phenylzimtsäure und der α-Äthyl-β-diphenylmilchsäure.* Vf. hat vor einiger Zeit (Gazz. chim. ital. **45**. II. 143; C. **1915**. II. 1102) durch Einw. von α-Brombuttersäureester auf Benzophenon bei Ggw. von Zinkstaub den *Äthylester der α-Äthyl-β-diphenylmilchsäure* erhalten. Von diesem ausgehend, hat er jetzt die zugehörige freie S. und die entsprechende Zimtsäure dargestellt. Die α-Äthyl-β-diphenylmilchsäure war, wie schon mitgeteilt wurde (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **24**. I. 942; C. **1916**. I. 937) mit der bei der Einw. des Lichtes auf ein Gemisch von Benzophenon und Buttersäure entstehenden *Säure* $C_{17}H_{18}O_3$ nicht identisch.

Experimenteller Teil. *α-Äthyl-β-diphenylmilchsäure*, $C_{17}H_{18}O_3$ = $(C_6H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$. Aus dem Äthylester durch Verseifung, am besten bei 3-stünd. Kochen mit 2 Tln. KOH in 10 Tln. Methylalkohol. Weiße Nadeln aus 50%ig. A., F. 179—180°. Gibt mit k. konz. H_2SO_4 smaragdgrüne Färbung; sll. in A., Bzl., Chlf. und Essigester. — *Äthylester der α-Äthyl-β-phenylzimtsäure*, $C_{19}H_{20}O_2$ = $(C_6H_5)_2C : C(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$. Aus dem Äthylester der α-Äthyl-β-diphenylmilchsäure mit Phosphorsäureanhydrid in trockenem, h. Bzl. Farblose Prismen aus A., F. 88—89°. Gibt mit k. konz. H_2SO_4 smaradgrüne Färbung; ll. in A., Bzl. und Chlf. — *α-Äthyl-β-phenylzimtsäure*, $C_{17}H_{16}O_2$ = $(C_6H_5)_2C : C(C_2H_5) \cdot COOH$. Aus dem Äthylester durch Verseifung mit methylalkoh. KOH. Weiße Nadeln aus 50%ig. A., F. 159—160°. Gibt mit k. konz. H_2SO_4 smaragdgrüne

Pärbung; ll. in A., Bzl. und Chlf., weniger in Essig. — *α-Äthyl-β-phenylhydrozimtsäure* (*α-Äthyl-β-diphenylpropionsäure*), $C_{17}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$. Aus α-Äthyl-β-phenylzimtsäure in alkal. Lsg. durch Reduktion mit Natriumamalgam. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 167—168°. Gibt mit konz. H_2SO_4 keine Färbung; ll. in A., Bzl. und Chlf. — *Äthylester der α-Methyl-β-phenylzimtsäure*, $C_{18}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C : C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Aus α-Methyl-β-diphenylmilchsäureester u. Phosphorpentoxyd in sd., trockenem Bzl. Farblose Prismen aus A., F. 87—88°. Gibt mit k. konz. H_2SO_4 smaragdgrüne Färbung; ll. in A., Bzl. und Chlf., weniger in Essigester. — *α-Methyl-β-phenylzimtsäure*, $C_{16}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C : C(CH_3) \cdot COOH$. Aus vorstehendem Ester durch Verseifung mit methylalkoh. KOH. Weiße Prismen aus 50%ig. A., F. 162—163°. Konz. k. H_2SO_4 gibt smaragdgrüne Färbung. — *α-Methyl-β-phenylhydrozimtsäure* (*α-Methyl-β-diphenylpropionsäure*), $C_{16}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$. Aus vorstehender S. in alkal. Lsg. durch Reduktion mit Natriumamalgam. Weiße Nadeln aus 50%ig. A., F. 164—165°. Gibt mit konz. H_2SO_4 keine Färbung; ll. in A., Bzl. und Chlf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 92—99. [16/1.*] Lab. chimico della Sanità.) POSNER.

C. Harries und **Hans Adam**, *Über die Oxydation des Limonens durch Ozon.* Das von NERESHEIMER (Dissertation, Kiel 1907) beschriebene *Limonendiozonid* gibt bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig eine Säure, die als *Diacetylvaleriansäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, angesprochen worden ist. Da diese S. nur als Öl in nicht destilliertem Zustande analysiert wurde, ist sie noch etwas näher zu charakterisieren. Als Diketonsäure mit der Stellung der Ketoncarbonyle in 2,6 sollte sie zur Wasserabspaltung unter Ringschluß befähigt sein. Dies ist auch der Fall. Die Wasserabspaltung erfolgt sowohl bei der Veresterung mit Methylalkohol und HCl in der Kälte, als auch beim Erwärmen mit verd. Alkalien. Für das entstehende Prod. kommen die beiden Formeln I. u. II.

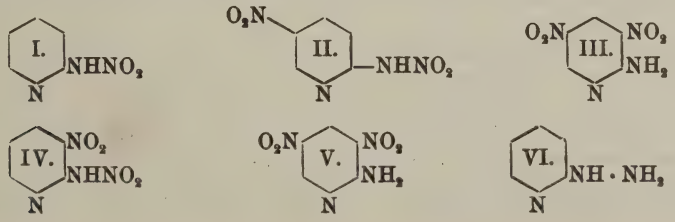




in Frage, zwischen denen zurzeit keine Entscheidung getroffen werden kann. — Die *Diacetylvaleriansäure* wird erhalten, wenn man Limonen in Eg. mit starkem Ozon sättigt, die erhaltene Lsg. mit CrO_3 und Eg. versetzt und ca. 2 Tage sich selbst überläßt. Die S. stellt einen glasklaren, dicken Sirup dar. Läßt man die rohe S. mit 3%ig. methylalkoh. HCl mehrere Tage stehen und fraktioniert dann das Reaktionsprod., so erhält man eine bei 140—150° unter 10 mm Druck sd., hellgelbe Fl., die wahrscheinlich ein Gemisch von Diacetylvaleriansäuremethylester und seinem Anhydrierungsprod. ist. — *Semicarbazon des Anhydrodiacetylvaleriansäuremethylesters*, $C_{11}H_{17}O_3N_3$. Aus dem erwähnten Gemisch nach der üblichen Methode. Blättchen aus verd. Methylalkohol, F. 173—174°; in der Kälte in W. und absol. A. wl., in der Wärme ll.; wl. in Lg., Ä., Bzl., Chlf. — *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{20}O_2N_7$. Gelbe Blättchen, sintert bei 128°, schm. bei 135° (Zers.). — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{19}O_4N_8$. Gelbbraune Nadeln aus absol. A., F. 173°. — Man gelangt zu derselben Verb., wenn man das Limonenozonid direkt mit n. KOH erhitzt, die erhaltene Lsg. mit verd. H_2SO_4 ansäuert, das Reaktionsprod. mit Ä. aufnimmt u. das nach dem Verdampfen des Ä. verbleibende dicke Öl mit Methylalkohol und HCl verestert. Man erhält dann bei der Fraktionierung eine Fraktion vom $Kp._{16}$ 140—160°, die das oben beschriebene Semicarbazon etc. liefert. Als Nebenprod. entsteht bei der Einw. von n. KOH auf Limonenozonid ein mit Wasserdampf leicht flüchtiges Öl von campherartigem Geruch, das ein festes Semicarbazon liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1034—36. 20/5. [3/4.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

L. Mascarelli, *Versuche über die Spaltung racemischer Alkohole durch Campher-säureanhydrid.* Die einfachste Methode zur Spaltung racemischer Alkohole ist die Überführung in den sauren Ester einer mehrbasischen S. mit Hilfe des Säure-anhydrids und Salzbildung dieses sauren Esters mit einer aktiven Base. Hierfür ist bisher Bernsteinsäureanhydrid und besonders Phthalsäureanhydrid verwendet worden, doch krystallisieren die Alkaloidsalze der sauren Phthalsäureester häufig nur schlecht. So gelang es dem Vf. nicht, das *Dekahydro-β-naphthol* (vgl. Gazz. chim. ital. **42**. II. 35; C. **1912**. II. 1117) zu spalten, weil das entsprechende Brucin-salz nicht umkrystallisiert werden konnte. Vf. hat nun versucht, das Phthalsäure-anhydrid durch *Camphersäureanhydrid* zu ersetzen. Hierdurch konnte eine Ver-einfachung des Verfahrens erwartet werden, weil die Salzbildung mit einer aktiven Base fortfallen konnte. In der Tat ergaben die Verss. des Vfs. zweifellose An-zeichen einer partiellen Spaltung, doch erwies sich die Methode als praktisch wertlos. Vorverss. mit *Dekahydro-β-naphthol* ergaben, daß bei dessen Veresterung mit Campher säureanhydrid anormale sekundäre Prodd. auftreten, die noch nicht näher untersucht sind. Es wurden daher zunächst Verss. mit einfacheren Alko-holen, nämlich mit *Äthylphenylcarbinol* und *Methylphenylcarbinol* angestellt. Bei den Verss., diese Alkohole nach dem gewöhnlichen Verfahren mit Hilfe von HCl zu verestern, wurde nur Ersatz des Hydroxyls durch Chlor beobachtet. Bei Ggw. von H_2SO_4 trat hauptsächlich Olefinbildung ein. Auch bei der Umsetzung Silber-camphorat u. Chlorpropylbenzol waren die Ausbeuten schlecht. Die entstandenen sauren Campher säureester waren dichte Öle, die nicht unzers. destillieren u. daher schwer zu reinigen waren. Beim direkten Erhitzen von Campher säureanhydrid mit Äthylphenylcarbinol entstanden neben wenig Monoester sekundäre Prodd. Der nicht in Rk. getretene Rest von Äthylphenylcarbinol zeigte geringe Rechtsdrehung. Dies beweist, daß infolge verschiedener Esterifikationgeschwindigkeit der Campher-säure mit den beiden Formen des Alkohols eine gewisse Spaltung eingetreten ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 43—47. [2/1.*] Cagliari. Lab. f. phar-maceut. Chem. d. Univ.) POSNER.

A. Tschitschibabin und **B. Rasorenow**, *Über die Nitrierung von Amino-pyridin. II.* (Vergl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44**. 1236; C. **1915**. I. 1060.) Bei der Nitrierung von α-Aminopyridin entsteht zunächst ein Pyridylnitramin der Formel I. Die l. c. beschriebenen α,β- und α,β′-Aminonitropyridine bilden sich aus der Verb. I. durch Isomerisation. Die Lsgg. von Pyridylnitramin in konz. H_2SO_4 sind in der Kälte (unter 0°) sehr beständig und verändern sich langsam bei Zimmertemp. Beim Kochen der Lsg. in 30%ig. H_2SO_4 erfolgt langsame Isomeri-sation. Leicht erfolgt die Isomerisation beim Erhitzen des Nitramins mit konz. H_2SO_4. Isomerisation kann auch stattfinden bei Einw. von HNO_3 auf α-Amino-pyridin in konz. H_2SO_4, wenn nicht genügend gekühlt wird. Dabei entsteht vor-wiegend α,β-Aminonitropyridin. α,β′-Aminonitropyridin entsteht in umso größeren Mengen, je höher die Isomerisationstemp. ist. Bei Einw. von HNO_3 auf α-Amino-β′-nitropyridin entsteht das Nitramin II. Dieses wird noch viel schwieriger iso-

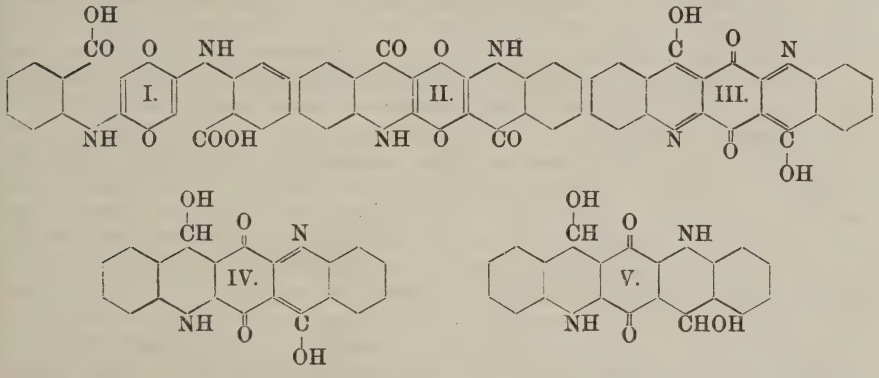


merisiert, als Pyridylnitramin, unter B. von Aminodinitropyridin (III.). Die Pyridylnitramine besitzen keine basischen, dagegen ausgesprochen saure Eigenschaften.

Experimentelles. *Pyridylnitramin* (I.), erhalten durch Einw. von HNO_3 auf Aminopyridin in konz. H_2SO_4 unter starker Kühlung; fast weiße Nadeln aus W.; zers. sich bei ca. 184° unter Gasentw.; zll. in h. W.; wl. in k. W.; l. in A. und Essigäther; unl. in Bzl. und Lg.; etwas l. in starken Mineralsäuren; ll. in verd. Alkali; konz. Alkalien fällen die *Alkalisalze* aus in Form von glänzenden Krystallen. *K-Salz*, perlmutterglänzende Nadeln aus h. A. — Nach $^1/_2$-stünd. Erhitzen von 10 g Pyridylnitramin in konz. H_2SO_4 auf 50° ging es in *α,β'*- (8 g) und *α,β-Aminonitropyridin* (1,1 g) über. Bei der Temp. des sd. Wasserbades erhält man 7,5 g *α,β'*- und 2,4 g *α,β*-Verb. Läßt man die Lsg. bei 27° stehen, so erfolgt Selbsterhitzen auf 47° und Isomerisation. Bei 20° wurde Selbsterhitzen nicht beobachtet. — *Nitropyridylnitramin* (II.). B. analog aus Aminonitropyridin in konz. H_2SO_4 und HNO_3; Plättchen oder Nadeln aus h. W.; zers. sich beim Erhitzen; unl. in verd. SS.; ll. in verd. Alkali. — *Na-Salz*, Plättchen aus W., Nadeln aus A.; verpufft beim Erhitzen. Das gleiche Nitramin resultiert bei der Krystallisation der bei der Isomerisation von Pyridylnitramin erhaltenen Nitrationsprodd. der Aminonitropyridine aus h. W.; diese enthalten zwei Nitronitramine (II., Hauptprod., und IV.). Die Lsgg. der Nitropyridylnitramine in konz. H_2SO_4 sind bei Zimmertemp. beständig u. verändern sich wenig bei 45°. Beim Erhitzen der Lsg. auf 65° (1 Stde.) und dann auf 150° (15 Min.) bildete sich *Aminodinitropyridin* (V.) (gelbe Nadeln, F. 191—192°) und *α-Amino-β'-nitropyridin*. Bessere Resultate erhielten Vff. beim Erhitzen der 20%ig. Lsg. der Nitramine in wasserfreier H_2SO_4 (Monohydrat). Aminodinitropyridin ist wl. in k., besser l. in h. W.; ll. in konz. Mineralsäuren; färbt sich braun mit Alkalien, ist aber darin unl. — *α-Pyridylhydrazin* (VI.), erhalten durch Reduktion von Pyridylnitramin in 10%ig. Lauge mit Zinkstaub bei 0°; farblose Nadeln aus h. PAe. oder aus Bzl. mit PAe.; F. 46—48°; ll. in organ. Mitteln, mit Ausnahme von PAe.; oxydiert sich an der Luft; wss. Lsgg. reduzieren FEHLINGsche Lsg. u. ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. Die Lsg. in Essigsäure liefert mit Benzaldehyd *Benzaldehyd-α-pyridylhydrazon*, $C_{12}H_{11}N_3$; swl. in k. W., etwas mehr l. in h. W.; Nadeln aus W.; Nadeln oder Prismen aus h. Bzl. oder A.; F. 150—151°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1286—96. 24/7. 1915. Organ.-chem. Lab. Techn. Hochschule. Moskau.) SCHÖNFELD.

W. Scharwin, *Über Chinondiacridon.* (Unter Mitwirkung von **P. Bondarewski** und **W. Januschewski**.) *Chinondianthranilsäure* (I.), erhalten durch Erhitzen von 3 Mol. Chinon mit 2 Mol. Anthranilsäure in alkoh. oder essigsaurer Lsg.; orange; l. in Alkalien mit gelber, in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe (vergl. VILLE, ASTRE, C. r. d. l'Acad. des sciences **120**. 684; C. **95**. I. 875). — *Benzochinondiacridon*, $C_{20}H_{10}O_4N_2$ (II. oder III.), erhalten durch 2—3-stünd. Erhitzen von Chinondianthranilsäure mit konz. H_2SO_4 auf 200°; orangefarbenes, amorphes Prod.; unl. in Bzl. und Bzl.-Homologen, Naphthalin und Anthracen; etwas l. in sd. Paraffin mit purpurroter Farbe; unl. in Nitrobenzol, Anilin, Pyridin, Chinolin, in Äthern, Alkoholen, Aceton, Essigsäure usw.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe; fällt beim Verd. unverändert aus; wl. in konz. HCl mit gelber Farbe; bei vorsichtiger Dest. im Vakuum (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 564; C. **1911**. II. 285) erhält man die Verb. in Form von orangefarbenen Nädelchen; unl. in reinem $POCl_3$, l. in HCl-haltigem $POCl_3$. — *Sulfat*, $C_{20}H_{10}O_4N_2 \cdot H_2SO_4$, erhalten durch Stehenlassen der Lsg. des Chinondiacridons in konz. H_2SO_4 über W.; metallisch glänzende, gelbe Krystalle; gehen an feuchter Luft in Chinondiacridon über. Letzteres reagiert nicht mit PCl_5, NH_2OH und Phenylhydrazin, verbindet sich nicht mit Bisulfit, kondensiert sich nicht mit Glycerin und ist sehr beständig gegenüber Oxydations-

mitteln. — *Dibromchinondiacridon*, $C_{20}H_8O_4N_2Br_2$, erhalten durch Erhitzen von Chinondiacridon mit überschüssigem Br in Ggw. von W. auf 180° während 8 Stdn.; rotes Pulver. — *Dinitrochinondiacridon*, $C_{20}H_8O_8N_4$, erhalten durch Erhitzen von Chinondiacridon mit konz. HNO_3 + H_2SO_4 auf dem Wasserbade; etwas stärker rot gefärbt, als das Ausgangsprod. Die Löslichkeit der Brom- und Nitroverbb. entspricht der des Chinondiacridons. Das Sulfieren des Chinondiacridons gelingt durch 6-stünd. Erhitzen der Verb. mit 50% SO_3 enthaltender H_2SO_4; in W. ll. Verb., das Na-Salz ist zwl. — Beim Übergießen von Chinondiacridon mit konz. KOH färbt es sich rot; die alkal. Lsg. bleibt selbst beim Kochen farblos. Die rote Verb. entfärbt sich beim Waschen mit W. Wahrscheinlich bildet sich ein durch W. leicht hydrolysierbares Na-Salz. — Bei der Reduktion von Chinondiacridon mit Hydrosulfit (Verreiben mit konz. NaOH, Verd. mit W., Zugabe von konz.



Hydrosulfitlsg.) wird dieses zunächst grün (IV.; unbeständig); bei Einw. von überschüssigem Hydrosulfit, schneller beim Ansäuern mit Essigsäure, geht das grüne Prod. in eine beständigere blauviolette *Verb.*, $C_{20}H_{14}O_4N_2$ (V.), über; mkr. Krystalle; etwas besser l., als Chinondiacridon; etwas l. in sd. Anilin, Pyridin, Chinolin, Naphthalin und Nitrobenzol (wird in der Nitrobenzollsg. oxydiert); wird beim Erhitzen an der Luft oxydiert; l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe, die in Grün und zuletzt in Gelb umschlägt. Chinondiacridon und seine Derivate stellen *Farbstoffe* dar. Chinondiacridon färbt Wolle und Seide in saurem Bade gelb. Besser werden Albuminfasern durch die Sulfoverb. des Chinonacridons gefärbt; eine besonders schöne goldgelbe Färbung erhält man auf Seide. Die Färbungen sind sehr beständig, namentlich gegen Licht. Läßt man auf die Chinonacridonfärbungen in einer H-Atmosphäre Licht einwirken, so färben sie sich allmählich graublau infolge einer teilweisen Reduktion. Im Dunkeln findet keine Veränderung statt, ebensowenig an der Luft. Die Chinonacridonsulfosäurefärbung auf Seide wird auch an der Luft bei Lichteinw. reduziert; die gelbe Färbung wird grünlichgrau und geht bei Einw. von Oxydationsmitteln in die ursprüngliche Färbung über. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1260—68. 24/7. 1915. Färbereilab. Techn. Schule. Moskau.)

SCHÖNFELD.

J. v. Braun, *Untersuchungen über Morphiumalkaloide. III. Mitteilung.* (2. Mitteilung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 750; C. **1915**. II. 983.) Wie früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2312; C. **1914**. II. 938) an einem Beispiel gezeigt worden ist, kann man von dem Cyannormorphin, $C_{16}H_{14}O(N \cdot CN)(OH)_2$, ausgehend O-Homologe des Cyannorkodeins, $C_{16}H_{14}O(N \cdot CN)(OR)(OH)$, und weiterhin O-Homologe des Norkodeins, $C_{16}H_{14}O(NH)(OR)(OH)$, darstellen, von dem Norkodein ausgehend, N-Homologe des Kodeins, $C_{16}H_{14}O(NR)(O \cdot CH_3)(OH)$, synthetisieren. Der Vf. hat eine Reihe

solcher Verbb. dargestellt, um einerseits die Änderungen in der physiologischen Wirksamkeit des Kodeinmoleküls festzustellen, wenn seine Sauerstoff- und Stickstoffmethylseitenketten durch andere Reste ersetzt werden. Andererseits soll ermittelt werden, wie sich die N-Homologen des Kodeins, $C_{16}H_{14}O(N \cdot R)(O \cdot CH_3)(OH)$ gegen Bromcyan verhalten, wie groß der Alkylrest R sein muß, um eine Sprengung des Stickstoffringes zu ermöglichen, und mit welchem bekannten Ringsystem das N-Ringsystem des Morphinmoleküls Analogien zeigt. Dargestellt, bezw. untersucht wurden das *O-Äthyl-, O-Isoamyl-, O-Allylnormorphin* und das *Pentamethylendinormorphin*, ferner von *N-Verbb. des Norkodeins* das *Äthyl-, Propyl-, n.-Butyl-, Isoamyl-, Benzyl-, Allyl- und Oxyäthylderivat*, sowie das *N-Propyldihydronorkodein*. Die Verss. über die Ringsprengung durch Bromcyan ergeben, daß der Stickstoffring des Morphins eine größere Beständigkeit, als alle bisher bekannten Ringsysteme besitzt. Das N-Äthyl- und das N-Propylnorkodein werden im Gegensatz zu Äthyl- und Propylpyrrolidin, -piperidin und -tetrahydrochinolin glatt entalkyliert, bei dem N-Butylnorkodein macht sich nur eine geringe Ringsprengung bemerkbar, und erst bei dem N-Isoamylnorkodein tritt sie in den Vordergrund. Über das physiologische Verhalten der vorliegenden Verbb. ist bereits von POHL (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **17**. 370; C. **1916**. I. 1169) berichtet worden.

Die Darst. der O-Alkylverb. des Normorphins erfolgt nach dem füher für die Isoamylverb. angegebenen Verf. durch Einw. von Halogenalkyl auf Cyanmorphin in alkoh. Alkalien und nachfolgende Verseifung der Cyangruppe. Die Verwendung von festem Cyannormorphinnatrium in indifferenten Mitteln (Bzl. etc.) an Stelle der alkoh.-alkal. Lsg. von Cyannormorphin ist unzweckmäßig. — *Cyannormorphinnatrium*, $C_{17}H_{15}O_3N_2Na$. Aus Cyannormorphin und Na-Alkoholat. Weißes Pulver. — *Cyannorkodäthylin*, $C_{16}H_{14}O(N \cdot CN)(O \cdot C_2H_5)(OH)$. Beim Kochen von Cyannormorphin, C_2H_5J und Na-Äthylat. F. 225—226°. — *Norkodäthylin*, $C_{16}H_{14}O(NH)(O \cdot C_2H_5)(OH)$. Durch Verseifen der Cyanverb. F. 156°; sll. in A., weniger l. in Ä. — $C_{18}H_{22}O_3NCl + 2H_2O$. Nadeln aus W., zl. in W. — $C_{36}H_{24}O_6N_2Cl_6Pt$. F. 229°; swl. in W. — *Nitrosoverb.* Gelbe Nadeln aus wss. A., F. 205°; zl. in A. — *Pentamethylendicyannormorphin*, $C_{16}H_{14}O(N \cdot CN)(OH) \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot O \cdot C_{16}H_{14}O(N \cdot CN)(OH)$. Beim Erwärmen von Cyannormorphin mit Pentamethylenjodid und alkoh. Alkali. Fast farbloses Pulver auf Chlf. + A., F. 226—230°. — *Pentamethylendinormorphin*, $C_{16}H_{14}O(NH)(OH) \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot O \cdot C_{16}H_{14}O(NH)(OH)$. Beim Erwärmen der Dicyanverb. mit 6%ig. HCl. Farblose Flocken aus Chlf. + A. mittels PAe., F. 132—133°. — $C_{37}H_{44}O_6N_2Cl_2$. Weiße Krusten, F. 235—240°. — *$PtCl_4$-Salz.* Gelbe Flocken, schwärzt sich von 240°; schm. bei 250°; kaum l. in W. — *Dinitrosoderivat*, $C_{37}H_{40}O_8N_4$. Fest, schm. unscharf bei 145—150°. — *Verb.* $C_{37}H_{44}O_6N_4 = [C_{16}H_{14}O(N \cdot NH_2)(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2CH_2$. Bei der Reduktion der Dinitrosoverb. nach dem für die Reduktion des Nitrosonorkodeins angegebenen Verf. mittels Zinkstaub. F. 140—145°; ll. in Chlf., wl. in A. — *Pentamethylendimorphin*, $C_{16}H_{14}O(N \cdot CH_3) \cdot (OH) \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot O \cdot C_{16}H_{14}O(N \cdot CH_3)(OH)$. Aus Morphin, Dijodpentan und Alkali. Dickes Öl, erstarrt allmählich zu einem amorphen, unscharf bei 70—100° schm., in W. zl. Pulver. — *O-Allylcyannormorphin*, $C_{16}H_{14}O(N \cdot CN)(O \cdot C_3H_5)(OH)$. Farblose Krystalle, F. 221°; swl. in A. — *O-Allylnormorphin*, $C_{19}H_{21}O_3N$. Beim Erwärmen der Cyanverb. mit 6%ig. HCl neben einem bei 160—170° schm. Körper vom Phenolcharakter. Krystalle aus A., F. 164°. — $C_{19}H_{22}O_3NCl + H_2O$. Nadeln aus W., F. 240°. — $C_{38}H_{44}O_6N_2Cl_6Pt + H_2O$. Gelb; färbt sich von 200° an dunkel, sintert von 250° an. — *Nitrosoverb.*, $C_{19}H_{20}O_4N_2$. Krystalle aus A., F. 176°.

Die *N-alkylierten Norkodeine* werden durch Erwärmen der Chlf.-Lsg. von 2 Mol. Norkodein mit 1 Mol. Alkyljodid im Rohr auf 100°, Eindunsten der Reaktionsmasse, Auflösen des Rückstandes in verd. S., Ausfällen des sekundären Norkodeins mit salpetriger S. als Nitrosoverb. und Freimachen der tertiären Base aus dem Filtrat

durch Alkali dargestellt. — *N-Äthylnorkodein, Isodionin*, $C_{16}H_{14}O(N \cdot C_2H_5)(O \cdot CH_3)(OH)$. F. 103°. — *N-Propylnorkodein*, $C_{20}H_{25}O_3N$. Öl. — $C_{30}H_{26}O_3NCl$. Blättchen, F. 185°. — $C_{40}H_{52}O_6N_2Cl_6Pt$. Krystalle, F. 216°. — *N-Normalbutylnorkodein*, $C_{21}H_{27}O_3N$. F. 100°; sll. in organischen Lösungsmitteln. — *HCl-Salz.* Krystalle, sll. in W. — $C_{42}H_{56}O_6N_2Cl_6Pt + 3H_2O$. Gelb, F. 205°. — *N-Isoamylnorkodein*, $C_{22}H_{29}O_3N$. Dickes Öl. — *Pikrat.* F. 100°. — *HCl-Salz.* In W. sll. — $C_{44}H_{60}O_6N_2Cl_6Pt + 3H_2O$. F. 207°. — *N-Benzylnorkodein, Isoperonin*, $C_{24}H_{25}O_3N$. Fest, F. 60°; gibt zerfließliche Salze. — *N Allylnorkodein*, $C_{20}H_{23}O_3N$. Krystalle, F. 95°. — $C_{20}H_{24}O_3NCl$. F. 125°; sehr hygroskopisch. — $C_{40}H_{48}O_6N_2Cl_6Pt$. F. 214°; fast unl. in W. — *Jodallylat aus dem N-Allylnorkodein*, $C_{23}H_{28}O_3NJ$. Aus der Base mittels überschüssigen Allyljodids. Krystalle aus W., F. 208° (Zers.). — *N-Allyldihydronorkodein.* Langsam erstarrendes Öl. — *Jodallylat*, $C_{23}H_{30}O_3NJ$. Krystalle, F. 157°; ll. in W. — *N-Propyldihydronorkodein.* Aus dem Allylnorkodein oder Allyldihydronorkodein in Methylalkohol mit H in Ggw. von kolloidalem Pd. Öl. — *„Allyliertes Morphimethinprodukt".* Aus dem N-Allylnorkodeinjodallylat entsprechend der Darst. von α-Methylmorphimethin aus Kodeinjodmethylat mit Alkali. Dickes, nicht krystallisierendes Öl. — *$PtCl_4$-Salz*, $C_{46}H_{56}O_6N_2Cl_6Pt$. F. 78°. — *Jodallylat*, $C_{26}H_{33}O_3NJ$. Krystalle, F. 173°. — *N-Oxäthylnorkodein*, $C_{16}H_{14}O(N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)(O \cdot CH_3)(OH)$. Aus Norkodein und Äthylenoxyd in Chlf. bei 55—60° unter Zusatz von etwas W. Nadeln aus A., F. 197°; swl. in A. — Die N-Homologen des Kodeins lassen sich ebenso wie das Kodein nitrieren und acetylieren und tauschen auch ihr alkoh. Hydroxyl bei der Einw. von Chlorphosphor oder Thionylchlorid gegen Cl aus. Alle diese Derivate besitzen — mit Ausnahme einiger Nitroverbb. — eine geringe Krystallisationsfähigkeit. Insbesondere sind die für die Umsetzung mit Bromcyan erforderlichen Acetylverbb. Öle. Bei der Umsetzung mit Bromcyan geben das Äthylacetyl- und das Propylacetylnorkodein nur das Acetylcyannorkodein vom F. 184°; das Butylacetylnorkodein liefert im wesentlichen die gleiche Verb. neben einem bromhaltigen Öle, das das Prod. der Bromcyaneinlagerung darstellen dürfte. Die Rk. ist an einem festen Nitroderivat eingehender durchgeführt. — *Nitroisoamylnorkodein*, $O_2N \cdot C_{16}H_{13}O(N \cdot C_5H_{11})(O \cdot CH_3)(OH)$. Aus dem Isoamylnorkodein mittels Eg.-Salpetersäure. Gelbe Flocken, sintert etwas oberhalb 80°, schm. bei 90°; ll. — *Acetylverb.* Aus der Nitroverb. mittels Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Fast farbloser Nd., F. 62°. — Behandelt man die Chlf.-Lsg. des Acetats mit Bromcyan, so erhält man neben dem kürzlich beschriebenen Nitroacetylcyannorkodein ein bromhaltiges, langsam erstarrendes Öl, das im wesentlichen das Prod. der Ringsprengung darstellt. Erwärmt man es nämlich mit Piperidin auf dem Wasserbade, so entsteht eine rötlich gefärbte *Base*, $O_2N \cdot C_{16}H_{12}O[N(C_5H_{11}) \cdot CN](O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NC_5H_{10}$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 977—89. 20/5. [1/4.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

D. E. Tsakalotos, *Das Öl des schwarzen griechischen Senfs.* Die Samen des in Griechenland kultivierten schwarzen Senfs, Brassica nigra KOCH, enthalten 1,13—1,21, im Mittel 1,17% Senföl, welches in der Hauptsache aus Allylsenföl besteht. $Kp._{763}$ 149—152°, opt.-inakt., $n_D^{11} = 1{,}537$, $D.^{11}$ 1,019. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 78—80. 1/2. Athen.) DÜSTERBEHN.

A. Clementi, *Untersuchungen über die Arginase: Einwirkung der Arginase auf das Kreatin.* Die von ABDERHALDEN für die Arginase vorgeschlagene Bezeichnung „Deguanidase" würde voraussetzen, daß sie nicht spezifisch auf Arginin unter

Abspaltung von $CO(NH_2)_2$ wirkt, sondern ebenso auf andere analoge Guanidocarbonsäuren, wie Glykocialmylglycin (Guanidoglycylglycin, vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **24**. 55; C. **1915**. I. 1110), Glykocyamin, Kreatin. Die Frage wurde experimentell bei diesem geprüft, das nach der Gleichung:

$$NH_2 \cdot C(:NH) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H + H_2O = NH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + NH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$$

in Harnstoff und Sarcosin zerfallen sollte. Die B. von diesem läßt sich, wie Vf. früher gezeigt hat (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **24**. 352; C. **1915**. I. 1089), mittels des Verf. der Formoltitration verfolgen. Die Verss. ließen in Bestätigung der Angabe von Dakin (Journ. of Biol. Chem. **3**. 435; C. **1907**. II. 2039) eine Spaltung des Kreatins nicht erkennen. (Arch. d. Farmacol. sperim. **21**. 172—79. 1/3. Rom. Inst. f. physiol. Chem. d. Kgl. Univ.) Spiegel.

P. Mazé, *Untersuchungen des Mechanismus des Stoffwechsels zwischen den Wurzeln und dem Boden. Austausch zwischen den verschiedenen Geweben der Pflanze.* II. Teil. (I. Teil: Ann. Inst. Pasteur **29**. 601; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **159**. 809; C. **1915**. I. 1212.) Aus Unterss. über den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Ernährung und auf den Umlauf des Saftes beim Mais werden die folgenden Schlüsse gezogen: Der Mechanismus der Absorption der Nährsubstanzen aus natürlicher oder künstlicher Lsg. gibt keinen Raum für Beteiligung der Osmose, hängt vielmehr ab von der Beweglichkeit des Protoplasmas und den Erscheinungen molekularer Anziehung. Der Austausch ist nur so weit möglich, als der Nährboden sämtliche für die Pflanze nötigen Elemente in einer bestimmten Konzentration enthält. Unvollständige Lsgg. und destilliertes W. verhalten sich, direkt in die Gefäßbündel eingeführt, wie wahre Gifte. Durch Wurzeln oder abgetrennte Organe werden sie im allgemeinen nicht aufgenommen. Die Plasmolyse, die sie bei geeigneter Konzentration bewirken, wird als eine Gerinnungserscheinung aufgefaßt, „weil osmotische Wrkgg. zwischen der lebenden Zelle und der Umgebung nicht stattfinden“(!). Aus demselben Grunde begünstigt mechanischer Druck im Niveau der absorbierten Wurzelhaare die Anhäufung des Saftes in einer Pflanze im Stadium der Wachstumsruhe nicht. Das Aufsteigen des Saftes wird, unabhängig von der Höhe der Pflanze, durch die Aufsaugung mit Unterstützung des atmosphärischen Druckes gesichert, seine Absorption durch die chemische Aktivität der Pflanze geregelt. Druckänderungen im Innern der Pflanze, die sich u. a. durch Tränen, Ausschwitzung, Abschwellen verraten, gehen aus Mangel an Gleichgewicht zwischen Absorption und Verdampfung hervor. Ungleichheit dieses inneren Druckes an beiden Seiten eines Stieles, durch einseitige Belichtung hervorgerufen, führt zur phototropischen Orientierung. Der Umlauf des verarbeiteten Saftes wird durch den Schwellungsdruck der assimilierenden Zellen gesichert. Dieser Druck besteht nur im Dunkeln, so daß der Umlauf der synthetisierten Nahrung, der die Bastwege benutzt, periodisch erfolgt. Da das Bastsystem durch das die Wände der Röhren bekleidende Protoplasma von den Holzgefäßen getrennt ist, kann die Ernährung aller Pflanzenorgane stattfinden, ohne daß die beiden Ströme des Rohsaftes und des verarbeiteten Saftes einander stören; doch ist die Bastzirkulation der im Holze untergeordnet, indem die assimilierenden Zellen zwischen beiden eine Verb. herstellen, die, tagsüber unterbrochen, nachts sich einstellt. Der Stoffwechsel zwischen verarbeitetem Saft u. den verschiedenen Pflanzengeweben folgt demselben Mechanismus wie die Absorption, ebenso die Anhäufung l. Nährstoffe in den Reservezellen; diese ruft im Innern der Zellen keinen mechanischen Druck hervor. (Ann. Inst. Pasteur **30**. 117—40. März.) Spiegel.

G. Ciamician und **C. Ravenna**, *Über die Bildung der Glucoside mit Hilfe der Pflanzen.* (Vgl. Ann. Chim. [9] **4**. 5; C. **1916**. I. 68.) Die Vff. haben in früheren

Arbeiten (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma **18**. II. 594; **20**. I. 614; C. **1910**. I. 935; **1911**. II. 293) das Verhalten organischer Verbb. in Pflanzen untersucht, indem dieselben entweder in festem Zustande in den Stamm inokuliert oder mit Hilfe der Wurzeln absorbiert wurden. In beiden Fällen ergaben sich Anzeichen oder auch Beweise dafür, daß bei Aufnahme gewisser aromatischer Substanzen im Innern der Pflanze die entsprechenden Glucoside entstehen. Es schien daher interessant, zu versuchen, ob ähnliche Ergebnisse auch mit keimendem Samen erhalten werden. Zu diesem Zweck wurden einerseits die Samen von Mais, Getreide, Bohnen, Lupinen und Wicke, andererseits *Saligenin*, *Benzylalkohol*, *Hydrochinon*, *Brenzcatechin*, *Gallussäure* und *Tannin* ausgewählt. Letztere drei Substanzen erwiesen sich als giftig u. ergaben daher keine erwähnenswerten Resultate. Sowohl in Maiskörnern als auch in Bohnen, die auf mit $1^0/_{00}$ig. *Saligenin*lösung getränktem Filtrierpapier zum Keimen gebracht wurden, konnte *Salicin* nachgewiesen werden. Dasselbe Ergebnis liefert ein im Dunkeln ausgeführter Versuch. Das Licht ist also für die Entstehung der Glucoside nicht notwendig. Auch bei entsprechenden Verss. mit *Benzylalkohol* konnten Spuren einer glucosidartigen Verbb. erhalten werden, welche beim Kochen mit Salzsäure Benzylalkohol zurückliefert. *Hydrochinon* erwies sich als giftig für Mais, ergab aber mit Bohnen gute Resultate. Es entstand eine glucosidartige Verb., wahrscheinlich *Arbutin*, die beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Hydrochinon regeneriert. Die keimenden Samen bilden also wie die ausgewachsenen Pflanzen Glucoside. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 3—7. [2/1.*].) POSNER.

J. A. Battandier, *Erzeugung von Manna durch Ölbäume.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] **13**. 177; C. **1901**. I. 634.) Vf. berichtet über die von DE PEYERIMHOFF Ende 1915 bei Camp-du Maréchal in Algier an alten Ölbäumen beobachtete reichliche B. von Manna, welche auf die Tätigkeit der Cossuslarven zurückgeführt wird. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 105. 16/2.) DÜSTERBENH.

J. Smorodinzew, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln. XVII. Über eine der Ursachen des Defizits bei der Untersuchung der Verteilung des Stickstoffs.* (Vgl. C. **1914**. II. 797.) Die Unters. der N-Verteilung in Organextrakten nach GULEWITSCH ergab, daß bei der Fällung mit verschiedenen Reagenzien Verluste an N-haltigen Verbb. entstehen. Besonders große Verluste an Extrakt-N entstehen bei der Behandlung mit Baryt. Im HÖNNECKEschen Fleischdämpfer erhaltenes *Fleischbouillon* wurde mit einer $10^0/_0$ig. Lsg. von $HgSO_4$ in $5^0/_0$ig. H_2SO_4 gefällt. Der Hg-Nd. wurde mit H_2S zers.; die erhaltene Fl. wurde mit Baryt neutralisiert. Der Baryt-Nd. wurde mehrmals mit h. W. ausgewaschen. Aus den Waschwässern wurde beim Eindampfen ein krystallinisches Pulver von der Zus. $C_5H_4N_4O$ erhalten; es war mit *Hypoxanthin* identisch. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1272—74. 24/7. 1915. Med.-chem. Lab. Univ. Moskau.) SCHÖNFELD.

J. Smorodinzew, *Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln. XVIII. Über eine Doppelverbindung von Kreatinin mit Silbernitrat.* Schweinefleisch wurde mit $HgSO_4$ in H_2SO_4 (vgl. vorst. Ref.) gefällt. Das Filtrat wurde mit H_2S zers., mit Baryt und CO_2 neutralisiert und mit Phosphorwolframsäure gefällt. Die nach Zers. des Nd. mit Baryt erhaltene Lsg. wurde mit CO_2 behandelt, mit HNO_3 neutralisiert, eingedampft und mit $25^0/_0$ig. $AgNO_3$-Lsg. behandelt. Nach längerem Stehen krystallisiert eine *Doppelverb. des Kreatinins mit* $AgNO_3$, $C_4H_7N_3O \cdot AgNO_3$, aus ($0{,}26^0/_0$ des angewandten Fleisches); zers. sich bei 188—191°; Nadeln, ll. in h. W. Ochsenfleisch lieferte unter denselben Bedingungen $0{,}22^0/_0$ der Ag-Verb. Hammelfleisch lieferte keine Krystalle. Die Verb. entsteht hier aus *Kreatin*. Mit reinem

Kreatin angestellte Verss. bestätigten die Annahme des Vfs., daß Kreatin bei Einw. von $AgNO_3$ in schwach saurem Medium in Kreatinin übergeht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1275—79. 24/7. 1915.) SCHÖNFELD.

D. Lo Monaco, unter Mitwirkung von **G. Silenzi**, *Die Wirkung der Zucker auf die Gallensekretion.* In den früheren Unterss. LO MONACOS über den Einfluß der Zucker auf Sekretionsvorgänge (Arch. d. Farmacol. sperim. **17**. 127; C. **1914**. I. 1595) war die Galle nicht berücksichtigt. An Hunden mit Gallenfistel ergab sich Vermehrung der Gallenmenge durch kleine Mengen, Verminderung durch große von subcutan injizierten Kohlenhydraten. Nach Glucose tritt das Maximum schon bei geringerer Menge ein als nach Saccharose. Die Erklärung dieser Doppelwirkung ist nicht ohne weiteres zu geben. Sie wird jedenfalls als ein Beweis für die rein sekretorische Natur der Galle aufgefaßt. (Arch. d. Farmacol. sperim. **21**. 49—76. 15/1. Rom. Inst. f. physiol. Chem. d. Kgl. Univ.) SPIEGEL.

G. Cosentino, *Der Einfluß der Kohlenhydrate auf die Gallenausscheidung beim Menschen.* Ebenso wie beim Tiere (vgl. vorst. Ref.), wirkt auch beim Menschen subcutane Injektion von Saccharoselsg. in mittleren Dosen steigernd, in größeren wieder vermindernd auf die Gallenabsonderung. In geeigneter Dosierung ist also Saccharose als Cholagogum zu betrachten, das sich durch Beständigkeit der Wrkg. und Unschädlichkeit vor anderen auszeichnet. (Arch. d. Farmacol. sperim. **21**. 161—71. 1/3. Rom. Inst. für physiolog. Chemie der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Domenico Lo Monaco, *Über eine allgemeine Reaktion der Aminosäuren im tierischen Organismus. — Beitrag zur Spaltung der Eiweißkörper und zur Bildung des Harnstoffs.* Nach der Theorie von SCHMIEDEBERG bildet sich der Harnstoff im Organismus aus $(NH_4)_2CO_3$, dessen Komponenten, NH_3 und CO_2, bei der Spaltung der Eiweißkörper entstehen sollen. Die Abspaltung dieser beiden aus Aminosäuren ist nun zwar außerhalb des Organismus unter dem Einfluß künstlicher und natürlicher Katalysatoren bekannt, im normalen tierischen Organismus aber bisher nicht nachgewiesen. Den Nachweis erbringt nun Vf. wenigstens für NH_3, dessen Menge im Harn nach subcutaner oder noch stärker nach peroraler Darreichung von Aminosäuren sich steigert. Eine genaue Ermittlung des Grades dieser Steigerung war bisher nicht möglich, weil er durch Körperruhe erhöht, durch Bewegung vermindert wird.

Subcutan wurden bisher geprüft Alanin, Glykokoll, Phenylalanin, Phenol für sich und zusammen mit Alanin, Leucin, per os Phenylalanin, Zein und trockenes Eiereiweiß. — *Phenylalanin* steigert den Gehalt des Harns an NH_3 am meisten; die Annahme, daß eine besondere Einw. des Restes C_6H_5 auf die Stabilität der Molekel die Ursache sei, veranlaßte die Verss. mit Phenol. Danach scheinen Substanzen, die reich an dieser Gruppe sind, weniger für die Ernährung geeignet zu sein. Unter den Eiweißkörpern, die bei der Hydrolyse viel Phenylalanin liefern, befindet sich das *Zein*, das in der Tat auch die NH_3-Ausscheidung im Harn beträchtlich vermehrt. Die hierauf beruhende Minderwertigkeit des Zeins könnte zur Erklärung der bekannten Erscheinungen bei ausschließlicher Ernährung mit Mais dienen. (Arch. d. Farmacol. sperim. **21**. 121—28. 1/2. Rom. Inst. f. physiolog. Chemie der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

M. Murat und **J. Durand**, *Über die Ausscheidung der Pikrinsäure durch den Harn.* Vff. haben an sich selbst Verss. über die Ausscheidung der Pikrinsäure durch den Harn angestellt, indem sie 0,2—1,0 g der S. einnahmen und im Harn die Pikrinsäure durch die bekannten Rkk. nachwiesen. Die Ergebnisse dieser

Verss. waren folgende. 1. Die Pikrinsäure ist wenig giftig; die Menge von 1 g wurde ohne funktionelle Störungen ertragen. — 2. Die Farbe des Pikrinsäureharns war stets mehr oder weniger dunkel mahagonibraun. — 3. Die Ausscheidung begann nach etwa 6 Stdn. und dauerte nach 0,2 g Pikrinsäure bis zum 4., nach 0,5 g Pikrinsäure bis zum 6. und nach 1 g Pikrinsäure bis zum 12. Tag. Zu dieser Zeit waren die empfindlichsten Rkk. — rosafarbener Ring mit Weinsäure + Ferrosulfat — noch positiv. — 4. Die zur Hervorrufung einer falschen Gelbsucht erforderliche Pikrinsäuremenge scheint mindestens 0,2 g zu betragen. — 5. Bei wahrer Gelbsucht fallen alle Pikrinsäurerkk. negativ aus. Unter 160 untersuchten Fällen befanden sich nur zwei mit Pikrinsäuregelbsucht. — 6. Man muß bei einem verdächtigen Kranken den Harn selbst noch nach 8 Tagen auf Pikrinsäure prüfen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 18—22. 1/1.) DÜSTERBEHN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

G. Seiffert und **H. Bamberger**, *Der Chemismus elektiver Choleranährböden.* Es sollte versucht werden, die bisher noch strittige Frage über die Ursache der Elektivität des Blutalkaliagars zu lösen und denselben noch weiter zu vervollkommnen. Die bisher bekannt gewordenen Erklärungen für den Chemismus der Blutalkalinährböden werden kurz angegeben. — Für die Prüfung der einzelnen Zusätze des DIEUDONNÉschen Nährbodens auf ihre besondere Wirksamkeit kommen nur das zugesetzte Blut u. das Alkali in Frage. Während das Alkali das Wachstum der Bakterien überhaupt verhindert, stellt das Blut das Mittel dar, um diesen Einfluß bezüglich der Choleravibrionen auszuschalten u. in eine Wachstumsbegünstigung zu verwandeln. Die Erscheinung, daß der DIEUDONNÉsche Nährboden erst nach 24-stdg. Stehen wirksam wird, ist auf ein Zurückgehen der ursprünglich sehr hohen Alkalinität zurückzuführen. Dieselbe Wrkg. wird auch durch Kochen des Nährbodens bewirkt. Nach 4 Stdn. langem Kochen fiel die Alkalinität von 14% auf 0, bei 48-stdg. Stehen von 14% auf 2%. Ein Zusatz von 1% Milchsäure zu dem DIEUDONNÉschen Nährboden, wie ihn NEUFELD u. WOITHE vorschlagen, bewirkt zwar sofortige annähernde Neutralität, doch wird der Nährboden schon nach 24 Stdn. sauer u. unwirksam. Es muß angenommen werden, daß gewisse Spaltungsprodd. des Blutes, die erst beim Kochen oder durch Lagern unter der Einw. des freien Alkalis entstehen, das Wachstum der Vibrionen begünstigen. Als wirksame Stoffe sind das Hämoglobin, bezw. seine Spaltungsprodd. anzusehen. Es wurden untersucht das eiweißfreie Hämin u. das eisenfreie Hämatoporphyrin, welche sich ebenso wachstumsbegünstigend wie das Hämoglobin verhielten. Die Annahme DIEUDONNÉS, daß die Wirksamkeit seines Nährbodens auf der Entstehung von Alkalialbuminaten beruhe, trifft nicht zu. Es hat sich vielmehr gezeigt, daß das Wachstum der Choleravibrionen auf den Blutalkalinährböden durch Hämoglobin u. andere Pyrrolabkömmlinge, wie Gallenfarbstoffe u. Chlorophyll, begünstigt wird. Bezüglich eines mit Hilfe von Chlorophyll hergestellten, sofort brauchbaren Nährbodens vgl. G. SEIFFERT und H. BAMBERGER, Münch. med. Wchschr. **63**. 527; C. **1916**. I. 1085. (Arch. f. Hyg. **85**. 265—97. [2/3.] Aus dem hygien.-bakteriolog. Lab. des Lagers Lechfeld.) BORINSKI.

Richard Bieling, *Zur Verbreitungsweise und bakteriologischen Diagnostik des Paratyphus A-Bacillus.* Gelegentlich einer Reihe von Typhuserkrankungen, die durch Paratyphus A-Bacillen bedingt waren, sollten die bisherigen Methoden für die biologische Differenzierung dieses Bacillus nachgeprüft und Verff. zu seiner Identifizierung gesucht werden. Der Paratyphus A-Bacillus unterscheidet sich sowohl vom Paratyphus B-Bacillus wie vom Typhusbacillus durch die Unfähigkeit,

Xylose zu zerlegen. Die Reinzüchtung u. Differenzierung von Paratyphus A-Bacillen erfolgt zweckmäßig unter Verwendung von Galaktoseendoagar, da hier die Unterscheidung von den übrigen pathogenen Darmkeimen, sowie Colibakterien auf einer Platte gelingt. Gegegebenenfalls kann auch Xyloseendoagar oder Xyloselackmusagar nach Art des DRIGALSKI-CONRADIschen Nährbodens Verwendung finden. Zur weiteren Charakterisierung u. Abgrenzung der Reinkultur gegenüber Paratyphus B und Typhusbacillen empfiehlt es sich, neben der makroskopischen Agglutination Kulturen in Galaktosemilch, sowie in Neutralrotgelatine und Neutralrotagar anzulegen, in denen der Paratyphus A-Bacillus charakteristisches Wachstum zeigt. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 531—33. 4/5.) BORINSKI.

R. J. Wagner, *Über den Bacillus der alkoholischen Gärung des Hühnereies.* Der Bacillus hat den Namen Bacillus mycoides var. ovoaethylicus (GAYON) nov. spec. erhalten. Er erzeugt tryptische Enzyme, die Eiweiß zu Peptonen, bezw. Polypeptiden abbauen (Amino- und Diaminosäuren konnten in damit infizierten Eiern nicht nachgewiesen werden), und invertierende Enzyme, die Biosen zu Monosen spalten. Es muß auch eine Zymase angenommen werden, da der Bacillus im Ei alkoh. Gärung hervorruft; der A. entsteht dabei aus den Kohlenhydraten des Eies; die gleichzeitig gebildete CO_2 entweicht mit den Atmungsgasen. Das Eiweiß wird durch den Bacillus, da dieser nur tryptische Enzyme abscheidet, nur bis zu Peptonen oder Polypeptiden abgebaut; Fäulniserzeugnisse entstehen nicht. Die infizierten Eier sind bei den üblichen Proben von gesunden nicht zu unterscheiden. Der Genuß der infizierten Eier erzeugt akute Enteritis. Der Bacillus oder seine Sporen werden im Ei erst durch halbstündiges Kochen getötet. Die Morphologie und Physiologie des Bacillus wird besprochen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 233—37. 15/4. [26/2.] Wien. Inst. f. landw. Pflanzenproduktionslehre und Versuchswirtschaft der K. K. Hochschule für Bodenkultur.) RÜHLE.

F. Klose, *Über Toxin- und Antitoxinversuche mit dem Fränkelschen Gasbrandbacillus.* Es gelang, ein Toxin des FRÄNKELschen Gasbrandbacillus darzustellen, dessen Resorption als Hauptursache des Todes der Versuchstiere u. des Menschen angesprochen wird. Gegen dieses Toxin wurde von Pferden ein antitoxisches Immunserum gewonnen, durch dessen Anwendung therapeutisch wie prophylaktisch die Tiere vor der Erkrankung, bezw. vor dem Tode gerettet werden konnten. Seine Hauptwirksamkeit scheint es, wie das Tetanusantitoxin, bei prophylaktischer Verabreichung zu entfalten. (Münch. med. Wchschr. **63**. 723—26. 16/5. Aus d. bakt. Lab. d. beratenden Hygienikers einer Armee.) BORINSKI.

Herbert C. Hamilton, *Welches Desinfektionsmittel ist das für klinische, chirurgische und sanitäre Zwecke am allgemeinsten anwendbare?* Es wird ausgeführt, daß es ein für alle Zwecke ideales Desinfektionsmittel nicht gibt, daß aber die beim Verdünnen mit W. eine Emulsion bildenden, stark wirksamen Kohlenteerdesinfektionsmittel die größte Anwendungsmöglichkeit besitzen. (Therapeutic Gazette **1914**. 311; Amer. Journ. Pharm. **87**. 315—23. Juli 1915. Detroit, Mich.) DÜSTERBEHN.

A. H. Hübner, *Über Leuchtgasvergiftungen.* Von verschiedenen Seiten wurde und wird auch heute noch angenommen, daß der giftig wirkende Bestandteil des Leuchtgases das CO sei. Es ist aber nachgewiesen, daß Leuchtgas erheblich giftiger wirkt als reines CO. In Anbetracht der Zus. des Gases, welches neben 5—10% CO noch 0,5—0,6% H_2S, 0,08—0,15% HCy, 0,08—0,17% CS_2 und NH_3 enthält, ist dies nicht verwunderlich. Die äußeren Umstände, unter denen im Betriebe eines Gaswerkes Gasvergiftungen vorkommen, werden erörtert. Die Gefahr

der Vergiftung wird zuweilen dadurch vergrößert, daß Leuchtgas beim Durchströmen der Erdschichten geruchlos wird. Vf. berichtet von 2 Fällen, in denen beim Bruch einer 1,70 m tief liegenden Straßenleitung kein Gasgeruch wahrnehmbar war. Die Symptome und der Verlauf der akuten Vergiftung werden geschildert. Die Möglichkeit einer chronischen Gasvergiftung besteht. (Münch. med. Wchschr. **63**. 677—79. 9/5. Bonn. Klinik für psychisch und Nervenkranke.) BORINSKI.

J. Rühle, *Die Nahrungsmittelchemie im Jahre 1915.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **28**. I. 397; C. **1915**. II. 1150.) Zusammenfassender Bericht über im Jahre 1915 erlassene Verordnungen und Gesetze für den Bereich der Nahrungsmittelkontrolle unter besonderer Berücksichtigung der infolge des Krieges für die Lebensmittelversorgung des deutschen Volkes geschaffenen Verhältnisse und wirtschaftlichen Maßnahmen, sowie über wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gesamtgebiete der Nahrungsmittelchemie. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. I. 209—12. 23/5. 213—18. 30/5. 223—28. 6/6. [7/4.].) RÜHLE.

Georg Eichelbaum, *Über die Konservierung von Eiern.* Es handelte sich bei den auf Veranlassung der Zentraleinkaufsgesellschaft m. b. H. ausgeführten Untersss. um Prüfung der Möglichkeit, zerschlagene Eier in Fässern auf größere Entfernungen zu transportieren. Die Eier wurden geschlagen, mit dem zu prüfenden Konservierungsmittel gut gemischt, und, um die längere Zeitdauer des beabsichtigten Transportes durch erhöhte Temp. auszugleichen, im Brutschrank bei 37—38° verwahrt.

Toluol und *Chlf.* sind auszuschließen, weil ihr Geschmack und Geruch aus den Proben nicht wieder entfernt werden konnte. Nach *Senföl* waren die Eier infolge sehr starken Mercaptangeruches ungenießbar. Mit *HCl* fand sich noch bei 0,5% Fäulnis und B. von Schimmel, mit *Essigsäure* bei ca. 0,65% keine Fäulnis, aber starke Gerinnung und saurer Geschmack. Mit 1,75% *Na-Benzoat* traten nach 8—9 Tagen Zers. und Fäulnis ein, 1—2% *Salicylsäure* schlossen Fäulnis aus, veränderten aber Farbe und Geruch ungünstig. Am geeignetsten zeigte sich *Borsäure;* mit 1—2% davon war bei 12tägigem Verweilen im Brutschrank noch keine Fäulnis zu erkennen. — Das von SALKOWSKI (Biochem Ztschr. **71**. 365; C. **1915**. II. 1150) zur Konservierung von Blut benutzte *Formalin* kommt hier nicht in Betracht. Wenn es erhalten bleibt, stört es durch Geruch und Geschmack; sonst geht es mit den Eiweißkörpern Verbindung ein und wird dadurch unwirksam. (Biochem. Ztschr. **74**. 176—84. 29/4. [27/1.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. der Kgl. Landwirtschaftl. Hochschule.) SPIEGEL.

Medizinische Chemie.

Guinochet, *Gummihandschuhe, welche es dem Chirurgen ermöglichen, in Gegenwart der X-Strahlen zu arbeiten.* Man bereitet sich aus 100 g fein gepulvertem Bleicarbonat, 50 g Mineralöl und 50 g der konz. Kautschuklsg. des Handels eine gleichmäßige Paste und trägt dieselbe mit Hilfe eines weichen Pinsels drei- bis viermal auf den Gummihandschuh auf, wobei man jeden Überzug etwa eine halbe Stunde trocknen läßt. Neue Handschuhe werden am besten vorher mit verd. Kautschuklsg. benetzt. Es empfiehlt sich, die Handschuhe innen mit dieser Paste zu überziehen und die leeren Handschuhe mit einem Pulver zu füllen, um ein Zusammenkleben der einzelnen Finger zu verhüten. Zur Erhöhung der Sicherheit kann der Chirurg seine Finger ebenfalls mit der Paste bestreichen, bevor er die Handschuhe anzieht; der Überzug läßt sich durch Reiben mit einem mit Mineralöl benetzten Wattebausch ziemlich leicht wieder entfernen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 16—18. 1/1.) DÜSTERBEHN.

O. Ferrier, *Bakteriologische Untersuchung von 75 Fällen von Meningitis cerebro-spinalis, welche mit spezifischem Serum behandelt wurden.* Vf. hat die Punktionsflüssigkeiten von 23 Männern, 10 Frauen und 42 Kindern, welche an Meningitis cerebro-spinalis erkrankt und mit dem spezifischen Serum behandelt worden waren, bakteriologisch untersucht. Er warnt besonders vor der Verschleppung der Krankheit durch an sich gesunde Keimträger. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 97—102. 16/2.) DÜSTERBEHN.

Felice Lo Bianco, *Über die Anwendungen bezüglich der Anaphylaxie auf dem Gebiete der praktischen Hygiene.* (Habilitationsschrift.) Nach einer geschichtlichen Schilderung der Anaphylaxieforschung, Beschreibung der Symptome und Erörterung der Auffassungen über ihren Grund, berichtet Vf. über eigene Verss. zur Prüfung des Wertes für folgende Anwendungen: Best. der verschiedenen Albumine (Blut, Sperma, Harn, Eiter usw.), Nachweis von Fleischfälschungen, Identifizierung von Bakterieneiweiß, Diagnose der hauptsächlichen Infektionskrankheiten (Syphilis, Tuberkulose, Typhus, Karbunkel, Krebs usw.). Er kommt zu dem Schlusse, daß die Anaphylaxie den übrigen serologischen Phänomen gleichwertig ist, wie sie nicht frei von den Fehlern der „Gruppenreaktionen", aber mit dem Vorteil der Anwendbarkeit auch in den Fällen, wo keine für die Präcipitation genügende Menge Antigen vorhanden ist, oder wo durch Fäulnis oder andere Ursachen die präcipitierbaren Stoffe schon so weit verändert sind, daß sie keine genügend starken Ndd. liefern. (Arch. d. Farmacol. sperim. **21**. 77—96. 97—120. 129—150. 15/1. 1/2. 15/2. Palermo. Inst. f. Hygiene der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

F. D'Hérelle, *Über einen atypischen Dysenteriebacillus.* Der Erreger einer örtlichen Epidemie (vgl. folg. Ref.) steht zwischen dem FLEXNERschen und dem SHIGAschen Bacillus, wird aber von keinem der betreffenden Antisera agglutiniert. Sein Verhalten im Vergleich zu den verschiedenen bisher bekannten Dysenterieerregern zeigt die folgende Zusammenstellung:

	SHIGA	FLEXNER	HISS	STRONG	GAY	D'HÉRELLE
Bildung von Indol	−	+	+	?	?	−
Gärung von Lactose	−	−	−	−	−	−
„ „ Glucose	+	+	+	+	+	+
„ „ Mannit	−	+	+	+	+	+
„ „ Maltose	−	+	−	−	+	+
„ „ Saccharose	−	+	−	+	+	−
Agglutination durch SHIGA-Serum	+	−	−	−	−	−
„ „ FLEXNER-Serum	−	+	+	−	+	−
„ „ HISS-Serum	−	+	+	−	+	−
Pathogenität im Tierversuch	+	−	−	?	?	+

(Ann. Inst. Pasteur **30**. 145—47. März.) SPIEGEL.

Georges Bertillon, *Eine Epidemie von hämorrhagischer Dysenterie bei einer Dragonerschwadron.* Beschreibung von 12 Fällen einer örtlich begrenzten Epidemie. Die Unters. der Abgänge wies einen vom FLEXNERschen Dysenteriebacillus verschiedenen Erreger auf (vgl. vorst. Ref.). Behandlung mit dem gewöhnlichen Antiserum hatte keinen Erfolg, während die mit einer Autovaccine in dem einen

Falle, wo sie benutzt werden konnte, weit schneller, als die lediglich symptomatische Behandlung der anderen, zur Heilung führte. (Ann. Inst. Pasteur **30**. 141—44. März.) SPIEGEL.

Simon Flexner, *Örtliche spezifische Therapie von Infektionen.* Haben Infektionserreger die Blutbahn verlassen und sich an gewissen Stellen des Körpers angesiedelt, so sind sie sowohl gegen die natürlichen Abwehrkräfte als auch gegen künstlich der Blutbahn zugeführte spezifische Mittel verhältnismäßig geschützt. Eine bessere Bekämpfung wird ermöglicht, wenn es gelingt, die spezifischen Mittel an den Ort der Ansiedlung zu bringen, wobei sich schon wegen der möglichen B. antikörper- oder giftfester Stämme die Kombination von serotherapeutischer und chemotherapeutischer Behandlung empfehlen dürfte. Abgesehen von äußerlichen Infektionsherden, kommen wesentlich solche im Zentralnervensystem (bei den verschiedenen Meningitiden und Tabes) in Betracht. Über die hier und bei einigen anderen Lokalisationen bisher erzielten Erfolge wird in kurzer Zusammenstellung mit Literaturangaben berichtet. (Ann. Inst. Pasteur **30**. 109—16. März. New-York. Labb. d. ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) SPIEGEL.

Auguste Lumière, *Wirkung der Hypochlorite auf den Eiter.* DELBET hat kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 36) mitgeteilt, daß nach Mischung von Eiter mit dem doppelten Volumen 0,6%ig. NaClO das Gemisch nur selten steril ist, die darin noch vorhandenen Bakterien sich sogar häufig in Bouillon üppiger vermehren, als solche aus unbehandelten Kontrollproben; er glaubte, diese Erscheinung dadurch erklären zu müssen, daß Hypochlorite sich mit gewissen Bestandteilen des Eiters zu für das Bakterienwachstum sehr günstigen Stoffen verbinden. Vf. hat nun festgestellt, daß so behandelter Eiter mit verschiedenen Krankheitserregern nach subcutaner Injektion bei Meerschweinchen oder intravenöser bei Kaninchen im Gegensatze zu den Kontrollen keine oder nur sehr schwache Erscheinungen hervorruft. Auch bedingen bakterienfreie Filtrate von Hypochloriteiter bei Tieren keine Hyperthermie u. Abmagerung u. in Gemischen von Leukocyten u. Mikroben viel lebhaftere Phagocytose als solche der Kontrollen. Es wird daraus geschlossen, daß das Hypochlorit in kleinen Mengen, ehe es die Mikroben des Eiters abtötet, ihre Virulenz vermindert und ihre Toxine durch Oxydation zerstört; die Zerstörung der das Wachstum behindernden Ausscheidungsprodd. erklärt auch das von DELBET beobachtete bessere Wachsen in der nachfolgenden Kultur. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 365—67. 6/3.) SPIEGEL.

Wilh. Heinen, *Über die Behandlung eitriger Wunden mit wässeriger Acetonlösung.* Die Anwendung des Acetons erfolgt in der Weise, daß die Wunde zunächst mit H_2O_2 gereinigt wird, und dann sterile Mullkompressen, welche in 1%ige Acetonsodalsg. getaucht wurden, aufgelegt werden. Der Erfolg war stets außerordentlich günstig. Die Wrkg. des Acetons ist dadurch zu erklären, daß es zunächst Fette und fettartige Stoffe auflöst, sich gleichzeitig mit W. mischt und auf fettig degenerierte Wundpartien und auf entartete bindegewebige Ausschwitzungen der Narbenzellen eine elektive Wrkg. ausübt. Gesundes Gewebe wird nicht angegriffen. Jodpinselung der Haut ist kontraindiziert gegen stärkere Acetonlsg., weil sich hierbei Jodaceton bildet, das sehr stark ätzt. (Münch. med. Wchschr. **63**. 730—31. 16/5. Zweibrücken. Reservelazarett II.) BORINSKI.

Robert Hesse, *Über die Behandlung infektiöser Augenleiden mit Blutkohle.* Auf Grund günstiger Erfahrungen wird die Verwendung von Tierkohle bei Behandlung infektiöser Bindehauterkrankungen empfohlen. (Münch. med. Wchschr. **63**. 707—8. 16/5. Graz. Univ.-Augen-Klinik.) BORINSKI.

Georg Rosenfeld, *Zur Behandlung des Diabetes insipidus mit Hypophysenpräparaten.* Die Hypophysenpräparate sind zur Behandlung des Diabetes insipidus sehr zu empfehlen. Ihre Wrkg. scheint in einer Steigerung des Konzentrationsvermögens der Niere zu liegen. Sie können darum zu besonderer Wrkg. kommen, wenn der NaCl-Gehalt der Kost möglichst herabgesetzt wird. Ihre Wrkg. ist eine vorübergehende, im günstigsten Falle einige Tage dauernd und bei subcutaner Anwendung eine viel bessere als bei analer Einbringung. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 553—55. 22/5. Breslau.) BORINSKI.

v. Zumbusch, *Todesfälle nach Salvarsaninjektionen.* Im Anschluß an die Schilderung eines selbst beobachteten Todesfalles nach Behandlung mit Salvarsan wird die Frage erörtert, ob die Salvarsanverwendung trotz der zuweilen hierbei eintretenden Todesfälle statthaft ist. Die Frage wird unbedingt bejaht. (Münch. med. Wchschr. **63**. 750—53. 23/5. München.) BORINSKI.

R. Kraus, *Über eine neue Behandlungsmethode des Keuchhustens.* Weitere Mitteilungen über günstige Erfolge mittels der früher (vgl. Wien. klin. Wchschr. **28**. 1405; C. **1916**. I. 383) beschriebenen Methode. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 515 bis 518. 27/4. Buenos-Aires. Bakter. Inst. des Departamento Nacional de Higiene.) BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

Charles H. La Wall, *Was ist Reispuder?* Von 16 untersuchten Proben von Reispuder bestanden nur 2 aus reinem Reismehl, und nur 6 enthielten überhaupt Reisstärke. In 8 Proben fand sich Weizenstärke anstatt Reisstärke, und in 2 Mustern fehlte jegliche Stärke. Talk fand sich in 14 Proben. Zwei Proben enthielten 1% Wismutsubnitrat. In einigen Proben wurde $CaCO_3$, bezw. ZnO gefunden. (Amer. Journ. Pharm. **87**. 293—99. Juli 1915.) DÜSTERBEHN.

Rapp, *Pharmazeutische Vierteljahrsrundschau.* Es wird besonders die Einw. des Krieges auf die Arzneimittelversorgung behandelt, und einzelne Ersatzstoffe werden besprochen. *Perkaglycerin* (Hersteller: Chem. Fabr. GOLDENBERG, GERMONT & Co., Wiesbaden). Es wird ferner eine Übersicht über die im letzten Halbjahr auf dem Markt erschienenen neuen Arzneimittel, nach den Indikationsgebieten geordnet, gegeben. (Münch. med. Wchschr. **63**. 753—55. 23/5. u. 793—95. 30/5. München.) BORINSKI.

Edgar Berry, *Untersuchung der wirksamen Bestandteile von Digitalis purpurea.* Der Zweck der Unterss. war, die in W. l. und die in W. unl. Bestandteile der Pflanze voneinander zu unterscheiden und ein Präparat herzustellen, welches die guten tonischen und den Herzschlag verlangsamenden Wrkgg. der Digitalis besitzt, ohne deren unerwünschte toxische und kumulierende Nebenwrkgg. zu zeigen. Die Verss. wurden mit Digitoxin, Digitonin, Digitalein, Digitalistinkturen von verschiedenem Alkoholgehalt und wss. Infusen am isolierten Froschherz angestellt. Die Ergebnisse waren folgende. Beim *Digitoxin* ist die einzig mögliche Schlußfolgerung die, daß der Tod des Herzens den toxischen u. kumulativen Eigenschaften dieses Körpers, welcher anscheinend mit dem Herzmuskel sich verbindet, zuzuschreiben ist. Die anfangs auftretende Verlangsamung der Herzschläge läßt sich durch die Ggw. von Spuren von Digitalein erklären, dessen verlangsamende Wrkg. rascher einsetzt, bevor die langsamere, aber kräftigere Wrkg. des Digitoxins zu bemerken ist. Das Digitoxin ist in merklicher Menge im h. wss. Infus u. in dem mit sd. W. bereiteten Perkolat enthalten; es geht völlig in die mit 20%ig. A. bereitete Tinktur

und derartige Infuse über. In geringerer Menge, aber in unverminderter Giftigkeit, ist das Digitoxin in den mit 60%ig. A. und in noch geringerer Menge in den mit 90%ig. A. bereiteten Tinkturen enthalten. Nur spurenweise findet sich das Digitoxin im k. wss. Auszug, welche Arzneiform von den Ärzten den Digitalistinkturen durchweg vorgezogen wird. Die beste therapeutische Wrkg., d. i. eine tonische und den Herzschlag verlangsamende, zeigt das *Digitalein* und das wss. Infus. *Digitonin*, ein Digitalissaponin, besitzt im Gegenteil eine herzschlagbeschleunigende Wrkg.

Es war daher zu versuchen, ein Präparat mit den in W. l. Glucosiden, frei von Digitoxin und Digitonin, herzustellen, was wie folgt gelang. Ein k. wss. Auszug von entfetteten Blättern aus dem Jahre 1914 wurde durch ein Kieselgurfilter, welches das Digitoxin, aber nicht das in W. l. Digitalein adsorbiert, filtriert und im Vakuum konzentriert, da sich oberhalb 30° Anhydrogitalin bildet. Durch dialysiertes Eisen wurde der Farbstoff entfernt und das Filtrat sodann durch NH_3 gereinigt. Die filtrierte Fl. wurde im Vakuum über Kalk eingetrocknet, der Rückstand durch ein Gemisch von Methylalkohol und Chlf. ausgezogen, der Auszug mit Lg. versetzt und der entstehende, aus Spuren von Saponin und Digitoxin bestehende Nd. durch ein dichtes Papierfilter abfiltriert. Auf diese Weise wird auch jede Spur von Anhydrogitalin, welche sich im Verlauf des Eindampfens gebildet haben könnte, entfernt. Das Filtrat wurde zentrifugiert, um unl. suspendierte Substanzen zu entfernen, von neuem filtriert, bei niedriger Temp. im Vakuum konzentriert und der Krystallisation überlassen. (Pharmaceutical Journ. [4] **41**. 783—88. 25/12. 1915. Manchester. Pharmazeut. u. pharmakolog. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

P. Carles, *Über das offizinelle Natriumsulfat.* Vf. weist darauf hin, daß krystallisiertes Natriumsulfat im Handel ist, welches sich im W. nicht klar löst. Die Trübung ist stark eisenhaltig. — Zur Prüfung des Salzes auf As empfiehlt Vf., in eine 350 ccm-Flasche 100 ccm W., 5 g reine H_2SO_4 und 5 g reines Zn zu geben, die Flasche mit einem Stück Filtrierpapier zuzubinden, welches zuvor mit einer 1%ig. $HgCl_2$-Lsg. getränkt u. wieder getrocknet worden ist, und über die Flasche ein Glas oder einen Topf zu stülpen. Wenn nach $^3/_4$—1 Stde. das Papier weiß geblieben ist, sind die Reagenzien rein; man gibt 25 g des fraglichen Salzes in die Flasche u. läßt die H-Entw. weiter gehen. Die Ggw. von As gibt sich durch eine kanariengelbe bis dunkelbraune Färbung des $HgCl_2$-Papiers zu erkennen. Auch zur Prüfung des Weinsteins eignet sich dieses Verf. sehr gut. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 219—21. 1/4.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

W. Bartoš, *Widerstandsfähigkeit der Zuckerrübe gegen Frostwirkung.* Sie hängt von äußeren Umständen, wie Art des Bodens, Lage des Feldes, klimatische Einww., mehr noch aber von solchen ab, die in der Rübe selbst zu suchen sind; unter diesen steht an erster Stelle die Eigenart der Sorte, die unter den einzelnen Sorten große Unterschiede zeigt. Vf. hatte Gelegenheit, hierüber besondere Erfahrungen zu sammeln, über die berichtet wird; im besonderen wurde festgestellt, daß Rüben mit rotem Farbstoffe viel widerstandsfähiger gegen Frost sind als Rüben mit gelbem Farbstoffe, und daß die Widerstandskraft mit zunehmender Stärke der Rotfärbung zunimmt. Diese Tatsache kommt sowohl zwischen einzelnen Familien, als auch, und zwar noch deutlicher, innerhalb einer Familie zum Ausdruck. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **45**. 1—5. Semčitz b. Dobrowitz. Rübenzuchtstat.) RÜHLE.

E. Bandl, *Über einen möglichen Zusammenhang gewisser Witterungsvorgänge mit der radioaktiven Emanation des Erdbodens.* Gewisse in Gebirgsgegenden zu beobachtende Wolken- oder Nebelgebilde, deren Auftreten stets von einem Sinken des Luftdruckes begleitet ist und mit Sicherheit einen kommenden Witterungsumschlag ankündigt, hängen mit einem gesteigerten Ausströmen *radioaktiver Emanation* und ionisierter Luft aus den Erdporen zusammen. Die Wolkengebilde werden durch eine Kondensation der in der freien Atmosphäre befindlichen Wasserdämpfe durch die aufsteigende Emanation und ionisierte Luft erzeugt. (Physikal. Ztschr. **17**. 193—96. 15/5. [März].) BUGGE.

Hans Vageler, *Ein Beitrag zur Frage der Wirkung von Mangan, Eisen und Kupfer auf den Pflanzenwuchs.* Mit Hafer, Lupinen usw. angestellte *Vegetationsverss.* ergaben folgendes: In Wasserkultur konnte eine Reizwrkg. von *Mn*, *Fe* und *Cu* oder eine entgiftende Wrkg. von $CaCl_2$ und *NaCl* mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden. Cu ist verhältnismäßig viel giftiger als Mn und Fe. Der anatomische Bau des Haferhalmes scheint durch Mn und Fe nicht beeinflußt zu werden. In Gefäßkultur hatten bei Hafer Fe und Cu den Ertrag in geringem Grade herabgesetzt, Mn war ohne Wrkg. Bei Lupinen hatten Fe und Cu günstig gewirkt, $CaCl_2$ und NaCl geschädigt, Mn war wirkungslos. Auch in Wasserkultur wirkte Fe auf Lupinen günstig. Aus den Feldverss. ergibt sich keine für die Praxis in Betracht kommende Wrkg. der Metalle. (Landw. Vers.-Stat. **88**. 159 bis 242. 20/4. Königsberg.) SCHÖNFELD.

Max Rubner, *Die Resorbierbarkeit der Nährhefe.* Es wurden an einem Hunde Fütterungsverss. mit Nährhefe vorgenommen. Die Trockenhefe besaß folgende Zus.: 8,6% Asche; 91,40% Organisches; 3,32% Pentosen = 2,93% Pentosan; 19,99% in A., Ä. und Chloralhydrat Unl. mit 1,5% Pentosen = 0,93% Pentosan; 9,79% N = 61,19% Protein; 0,88% Fett; 8,09% Glykogen. Das Gesamtergebnis der Resorption der Hefe wird als nicht ungünstig bezeichnet, doch wird auf Grund einer während der Fütterung entstandenen anormalen Beschaffenheit des Kotes — er wurde breiig und gasig — zur Vorsicht gemahnt. Die Bezeichnung der Hefe als Fleischersatz ist irreführend, sie kann nur als Eiweißträger betrachtet werden. Der Nährstoffwert und die diätetische Bedeutung eines Stoffes sind streng voneinander zu trennen. (Münch. med. Wchschr. **63**. 629—31. 2/5. Berlin.) BORINSKI.

Analytische Chemie.

J. Thöni, *Der Nachweis von Bact. coli im Wasser mit Hilfe der Milchzucker-peptonagarschüttelkultur.* Das FREUDENREICHsche Verf. (Verwendung von Milchzuckerbouillon) liefert im allgemeinen befriedigende Ergebnisse, gelegentlich indessen bietet es bei der Beurteilung der Kulturen Schwierigkeiten, insofern es bei schwacher Gasbildung nicht zu entscheiden ist, ob die beobachteten Bläschen durch Zuckervergärung oder durch Luftaufnahme entstanden sind. Vf. hat deshalb geprüft, ob sich beim Nachweis des V. von *Bact. coli* in W. zur Vorkultur an Stelle des fl. Nährbodens ein fester besser eignet. Die Unterss. wurden mit einem 2% Milchzucker enthaltenden Peptonkochsalzagar ausgeführt, dessen Herst. im Original angegeben ist; dabei bediente sich der Vf. der Schüttelkultur, indem er das Prüfungsmaterial in den in Reagensröhrchen oder in sog. BURRIschen Röhren abgefüllten Nährboden einsäte, durch eine kreisende Bewegung darin möglichst gleichmäßig verteilte und dann den Agar erstarren ließ. Die Ermittlung der *Colizahl* erfolgte auch mittels Gelatineplatten, sowie nach dem MARMANNschen

Verdunstungsverf. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **50**. 267 [1909]) in etwas abgeänderter Ausführungsart. Die Ergebnisse der Verss., die genau beschrieben werden, sind: Die Milchzuckeragarschüttelkultur ist zum Nachweise von Bact. coli in Wässern ebenso empfindlich wie die Milchzuckerbouillonkultur; gegenüber diesem Verf. bietet sie folgende Vorteile: 1. Infolge der Benutzung des festen Nährmittels in hoher Schicht bleiben die infolge Zuckervergärung auftretenden Gasblasen im Nährmittel gefangen oder zerreißen es, so daß ein Übersehen der Gasbildung nicht möglich ist. — 2. Es wird eine unmittelbare Ermittlung der Gärung zeigenden Kolonien und damit die Feststellung der Colizahl ermöglicht. Weitere Vorzüge der Milchzuckeragarschüttelkultur, z. B. gegenüber dem Verdunstungsverf., sind die Einfachheit der Herst. des Nährbodens u. dessen Unveränderlichkeit bei längerer Aufbewahrung. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **7**. 125—38. Bern. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstand: F. SCHAFFER].) RÜHLE.

G. A. Le Roy, *Nachweis von freiem Chlor in den städtischen Trinkwässern.* Wenn die Menge des freien Chlors pro 1 W. unter 0,05 mg sinkt, ist eine positive Rk. mit dem Jodstärkereagens nicht mehr zu erzielen. In ganz einfacher Weise läßt sich jedoch das aktive Chlor in dem fraglichen W. dadurch konzentrieren, daß man das W., z. B. 10 l, zum größten Teil gefrieren läßt und den fl. gebliebenen Anteil, z. B. den 50. Teil des ursprünglichen Volumens, in üblicher Weise prüft. Man kann auch das W. völlig gefrieren lassen, den Eisblock der Länge nach spalten und an dem mittleren, inneren Teil des Eises die Jodrk. anstellen. Das Verf. ermöglicht den Nachweis von 0,0005 mg aktiven Chlors pro 1 W. und läßt sich durch Anwendung größerer Mengen W. noch verschärfen. Ebenso kann die Methode leicht zu einer quantitativen gemacht werden, auch kann sie zum Nachweis von Spuren von Giften, vor allem von flüchtigen Giften, im Trinkwasser dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 327—29. [28/2.*].) DÜSTERBEHN.

Leonard Dobbin, *Crums und Marshalls Probe auf Mangan.* Es handelt sich um den Nachweis des Mn durch B. von *Permangansäure* beim Erwärmen mit PbO_2 in salpetersaurer Lsg. Vf. schreibt die Priorität für diese Rk. W. CRUM zu und nicht VOLHARD oder HOPPE-SEYLER und belegt seine Ansicht eingehend an Hand der Literatur. CRUM hat bereits im Jahre 1845 die Ausführung der Rk. angegeben. Der Ersatz des PbO_2 durch Persulfate u. die Ausgestaltung der Rk. zur colorimetrischen Best. des Mn ist MARSHALL (Journ. Soc. Chem. Ind. **16**. 399) zuzuschreiben, was ebenfalls auf Grund der Literatur belegt wird. (Chem. News **113**. 133—35. 24/3.) RÜHLE.

J. Großfeld, *Zur Bestimmung der Stärke in Wurstwaren.* Bei dem Verf. von LEHMANN und SCHOWALTER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **24**. 319; C. **1912**. II. 1402) muß die Ausführungsvorschrift genau eingehalten werden, da der Grad des Stärkeabbaues willkürlich gewählt ist. Vf. empfiehlt deshalb, die Trennung der Stärke von Fett u. Protein nach LEHMANN u. SCHOWALTER (l. c.), die Polarisation aber nach LINTNER u. BELSCHNER (vgl. J. KÖNIG, Unters. landw. und gewerbl. wichtiger Stoffe, 4. Aufl. 1911, S. 284, und BELSCHNER, Inaug.-Diss. München 1907) vorzunehmen. Die Arbeitsvorschrift wird gegeben. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 237—39. 15/4. [11/3.] Recklinghausen.) RÜHLE.

L. Grimbert, *Über die Prüfung der offizinellen Diastase nach dem Kodex.* Die Prüfungsvorschrift des Kodex ist nicht scharf genug gefaßt und sollte in folgender Weise abgeändert werden. In einen 250 ccm-Kolben bringt man 5 g Kartoffelstärke, welche zuvor gut ausgewaschen und so lange bei 38° getrocknet worden ist, bis sie

nicht mehr als 7% W. enthält, fügt 100 ccm neutrales, destilliertes W. hinzu und erhitzt das Gemisch unter ständigem Schütteln im sd. Wasserbade, bis es in einen gleichmäßigen Kleister verwandelt worden ist, was kaum 2 Minuten erfordert. Hierauf bringt man den Kleister in einen auf 55° geheizten Schrank oder in ein 55° h. Wasserbad und beläßt ihn darin, bis Temperaturausgleich eingetreten ist, worauf man 0,05 g Diastase zusetzt u. die M. unter zeitweiligem Schütteln 1 Stde. auf 55° erhitzt. Es muß nach dieser Zeit eine klare, leicht filtrierende Fl. entstanden sein, welche man der nachstehenden Prüfung unterwirft. In einen 150 ccm-Kolben gibt man 20 ccm der offizinellen FEHLINGschen Lsg., 35 ccm W. u. 5 ccm der filtrierten Reaktionsfl., erhitzt zum Sd. und erhält die Fl. genau 3 Minuten auf dieser Temp. Die FEHLINGsche Lsg. muß völlig entfärbt worden sein.

Will man die Wirksamkeit einer Diastase zahlenmäßig ausdrücken, so darf man dies nicht durch das Verhältnis zwischen der Menge der angewandten Diastase und der durch diese verzuckerten Stärkemenge ausdrücken, noch viel weniger aber sagen, daß eine den Anforderungen des Kodex entsprechende Diastase 100%ig sei. Es ist dagegen zulässig, als Maß der Wirksamkeit einer Diastase die Stärkemenge in % anzugeben, welche bei Einhaltung der obigen Versuchsbsdingungen durch das Enzym verzuckert worden ist. Die Best. erfolgt am besten nach der LEHMANNschen Methode in der vom Vf. vorgeschlagenen (Journ. Pharm. et Chim. [7] **7**. 105; C. **1913**. I. 1067) Arbeitsweise. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 5—16. 1/1.)
DÜSTERBEHN.

J. Castets, *Über eine neue Reaktion der Pikrinsäure und ihre Anwendungen.* Diese neue Rk. beruht auf der B. von 2-Brom-4,6-dinitrophenol u. dessen Farbenrkk. mit NH_3 u. KCN. — In wss. Lsg. Man versetzt 5—10 ccm der wss. Pikrinsäurelsg. pro ccm mit einem Tropfen gesättigten Bromwassers, läßt mindestens 1 Stde. bei gewöhnlicher Temp. stehen oder erhitzt zum Sd. und kühlt rasch in fließendem W. wieder ab, schüttelt mit Ä. aus u. teilt den äth. Auszug in 2 Teile. Den einen Teil verdampft man in einer Porzellanschale zur Trockne u. setzt den Rückstand Ammoniakdämpfen aus, wobei derselbe eine mehr oder weniger intensive rote Farbe annimmt. Den anderen Teil des äth. Auszuges tropft man auf ein 2 × 4 cm großes Stück Filtrierpapier, welches sich in einer Porzellanschale auf dem sd. Wasserbade befindet, und teilt das Stück Papier nach dem völligen Trocknen in 2 Teile. Das eine Stück setzt man Ammoniakdämpfen aus, wodurch eine carminrote Färbung erzeugt wird, das andere befeuchtet man in der Mitte mit einem Tropfen einer 1—2%ig. KCN-Lsg. u. trocknet es, wobei sich rings um den feuchten Flecken eine rote Zone entwickelt. Man kann auch Seide oder Wolle in dem äth. Auszug färben und die getrocknete Faser Ammoniakdämpfen aussetzen. — Auf die angegebene Weise läßt sich 0,01 g Pikrinsäure, in 1000 ccm W. gel., nachweisen.

Nachweis im Harn. Man extrahiert die Pikrinsäure aus dem stark angesäuerten Harn durch Ä. oder Chlf., verdampft das Lösungsmittel und prüft den Rückstand in der oben angegebenen Weise. Empfindlichkeitsgrenze: 5 mg Pikrinsäure pro l Harn. Notwendig ist, daß wenigstens ein Teil der eingenommenen Pikrinsäure unverändert in den Harn übergegangen ist. — Nachweis im Bier. Man dampft 100—200 ccm Bier auf $^1/_5$ ein, versetzt den Rückstand mit dem 4—5-fachen Volumen 95%ig. A., läßt unter häufigem Umrühren 12 Stdn. stehen, gießt die Fl. ab, behandelt den Rückstand nochmals mit A., filtriert die vereinigten alkoh. Auszüge, destilliert den A. ab, versetzt den Rückstand (ca. 20 ccm) mit der doppelten Menge W., erhitzt zur Entfernung des A. zum Sieden, säuert mit HCl stark an, extrahiert die Pikrinsäure und verfährt weiter wie oben. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 46—49. 16/1.)
DÜSTERBEHN.

L. Grimbert, *Über den Nachweis der Pikrinsäurederivate im Harn.* Vf. legt Wert darauf, im Harn von Personen, welche zum Zwecke der Vortäuschung von Gelbsucht Pikrinsäure eingenommen haben, nicht die letztere S., sondern das Umwandlungsprod. derselben, die Pikraminsäure, nachzuweisen, weil die Pikrinsäure im Organismus so gut wie vollständig zu Pikraminsäure reduziert wird. Die Ggw. von freier Pikrinsäure im Harn läßt vielmehr darauf schließen, daß die Pikrinsäure erst dem Harn zugesetzt worden ist. Von den bis jetzt zum Nachweis der Pikrinsäurederivate im Harn empfohlenen Methoden sind für Pikrinsäure die Rk. von Le Mithouard u. die Kupfersulfatprobe von Guillaumin (Journ. Pharm. et Chim. [7] **12**. 145; C. **1916**. I. 1099), für Pikraminsäure die Rk. von Le Mithouard und die Diazork. von Derrien am empfindlichsten. Der vom Vf. empfohlene Arbeitsgang ist folgender.

100 ccm Harn versetzt man mit 10 ccm einer 33%ig. Lsg. von neutralem Bleiacetat, filtriert, gibt 20 ccm 25%ig. H_2SO_4 hinzu, filtriert von neuem und schüttelt das Filtrat mit 5 ccm Chlf. aus. 1 ccm der Chloroformschicht bringt man in ein enges Reagensrohr, setzt 2 Tropfen NH_3 hinzu und schüttelt, wobei sich das Chlf. rötlichgelb färbt. Man läßt noch einige Tropfen NH_3 zufließen u. so viel W., daß nach dem Durchschütteln eine 1 cm hohe Schicht über dem Chlf. steht. Mit Hilfe einer Capillarpipette bringt man jetzt 0,5 ccm der Weinsäure-Ferrosulfatlsg. (s. u.) auf den Boden des Reagensrohres; sobald dieses Reagens mit der ammoniakal. Schicht zusammentrifft, bildet sich an der Berührungsstelle der Fll. ein für die Ggw. von Pikraminsäure oder Pikrinsäure charakteristischer blutroter Ring. Fällt diese Probe negativ aus, so enthält der Harn kein Pikrinsäurederivat in Mengen von 1 mg pro l. Fällt die Probe positiv aus, so schüttelt man das erwähnte Filtrat noch zweimal mit je 10 ccm Chlf. aus, vereinigt die Chloroformauszüge, trocknet sie mit etwas Na_2SO_4 und dampft sie ein. Den Rückstand nimmt man in 3 ccm k. W. wieder auf, versetzt 2 ccm dieser Lsg. mit einem Tropfen 25%ig. H_2SO_4 und 2 Tropfen einer Natriumnitritlsg. 1 : 10 000, erhitzt genau eine Minute im sd. Wasserbade, kühlt sofort in fließendem W. ab u. gibt 3 Tropfen einer gesättigten ammoniakal. β-Naphthollsg. hinzu. Schüttelt man jetzt den Inhalt der Röhre mit etwas Ä., so färbt sich dieser bei Ggw. von Pikraminsäure purpurviolett oder violettrot.

Den Rest der 3 ccm wss. Lsg. (1 ccm) kann man zur Prüfung auf freie Pikrinsäure benutzen, indem man diesen ccm Lsg. in ein enges Reagensrohr bringt und ihn mit 5 Tropfen ammoniakal. Kupfersulfatlsg. (10 g Kupfersulfat, 100 g W., 40 g Ammoniakfl.) versetzt; nach 1 Stde., bezw. 12 oder 24 Stdn. prüft man u. Mk. auf die Ggw. der charakteristischen Kupferpikratkrystalle. Event. kann man diese, nach Ansicht des Vfs. überflüssige Probe mit 100 oder 200 ccm Harn wiederholen, wobei man die sich ergebende wss. Lsg. auf 0,5 ccm eindampft und dann mit 3 Tropfen der ammoniakalischen Kupfersulfatlsg. versetzt. — Das Reagens von Le Mithouard besteht aus einer Lsg. von 2 g Ferrosulfat u. 10 g Weinsäure in 100 ccm W. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 177—90. 16/3.) Düsterbehn.

O. Sammet, *Über den Acetonnachweis im Harn.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **83**. 212; C. **1913**. I. 1547.) Vf. prüft jeden eingelieferten Harn sobald als möglich nach der Légalschen oder Kraftschen Ringprobe und dem Frommerschen Verf. auf Aceton. Fallen beide Proben unzweideutig negativ aus, so begnügt sich Vf. in der Regel mit dieser Feststellung. In allen zweifelhaften Fällen, sowie bei solchen Harnen, bei denen der Arzt ausdrücklich eine Unters. auf Aceton verlangt, oder bei Zuckerharnen, in denen bei einer vorhergegangenen Analyse Aceton gefunden worden war, unterwirft Vf. den Harn der Dest. und prüft das Destillat nochmals in der eben erwähnten Weise auf Aceton. Die *Frommersche Salicyl-*

aldehydprobe Berl. klin. Wchschr. **42**. 1005) beruht auf der B. von Bis-o-oxydibenzalaceton, bezw. den roten Alkalisalzen desselben. Zur Vornahme dieser Probe versetzt man 10 ccm Harn mit ca. 1 g festem KOH und, ohne dessen Auflösung abzuwarten, mit 10 Tropfen Salicylaldehyd und erwärmt auf 70°. Bei Ggw. von Aceton bildet sich im unteren Teil des Reagensrohres ein prachtvoller, intensiv kirsch- bis purpurroter Ring. Die Probe ist außerordentlich scharf und eindeutig. Schwach rosarot oder orangerot gefärbte Ringe dürfen jedoch nicht als positive Acetonnachweise gedeutet werden. — Von den Verff. zur quantitativen Acetonbest. im Harn gibt Vf. der MESSINGERschen Methode den Vorzug. Zweckmäßig ersetzt man die von MESSINGER zum Ansäuern des Harns vorgeschlagene Essigsäure durch Wein- oder Oxalsäure (2—3 g pro 100 ccm). Ferner ist darauf zu achten, daß die Zuckerkonzentration im Destillationskolben während der Dest. nicht zu stark wird, weshalb Vf. empfiehlt, Zuckerharn vor der Dest. mit dem gleichen Volumen W. zu verdünnen u. höchstens bis zur Hälfte abzudestillieren. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **54**. 77—80. 10/2. 89—91. 17/2.) DÜSTERBEHN.

A. Bach, *Über eine neue Reaktion des Harns.* In Fortsetzung der Verss. über Reduktion von Nitraten und Farbstoffen in tierischen Geweben (vgl. Biochem. Ztschr. **33**. 282; **38**. 154; **52**. 412; **58**. 205; C. **1911**. II. 701; **1912**. I. 1038; **1913**. II. 590; **1914**. I. 897) wurde gefunden, daß auch n. Harn das dazu erforderliche Koferment enthält, da er nicht für sich, wohl aber in Ggw. des in frischer Milch enthaltenen Ferments Nitrate zu Nitriten reduziert. Da solcher Harn keine Aldehyde enthält, müssen Eiweißabbauprodd. in ihm sein. Die leichte Bestimmbarkeit der Nitrite läßt diese Rk. für physiologische u. pathologische Unterss. aussichtsvoll erscheinen. Nach einer größeren Reihe von Beistst. entspricht das Reduktionsvermögen n. Harns mit Hilfe des Milchferments 0,01—0,05 mg N_2O_3. Nach Kochen des Harns ist das Ergebnis das gleiche, mit gekochter Milch und Nitrat oder mit frischer Milch ohne Nitrat bildet er kein Nitrit. — Aseptisch aufgefangenes Blutserum reduziert Nitrate in Ggw. von Milch nicht, wohl aber nach Einw. von Bakterien, auch in Reinkultur (Diphtherietoxin).

Zur Best. des Koferments wird der Harn mit frischer Milch u. reinem $NaNO_3$ 20 Minuten bei 60° gehalten, ebenso eine Probe ohne Nitrat. Dann wird ILOSVAYsches Reagens zugefügt u. der Nitritgehalt der ersten Probe durch colorimetrischen Vergleich bei Zusatz von Nitritlsg. bekannten Gehaltes zu der anderen bestimmt. Für annähernde Best. genügen 3 ccm Harn, 2 ccm Milch und 0,2 g $NaNO_3$ und direkter Vergleich der erwärmten Fll. Für genaue nimmt man 15 ccm Harn, 10 ccm Milch und 1 g $NaNO_3$; nach Beendigung der Rk. werden 0,5 g fein gepulvertes Bleisubacetat zugefügt, nach Schütteln durch trockene Filter filtriert und je 20 ccm Filtrat zur colorimetrischen Best. verwendet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 353—54. 6/3.) SPIEGEL.

M. François und **E. Luce**, *Laboratoriumsnotizen. — Prüfung des Morphinchlorhydrats, der Morphinlösungen von bestimmtem Gehalt und des Morphinsirups.* Der von den Vff. für die Prüfung des Morphinchlorhydrats und der Morphinlsgg. gewählte Arbeitsgang bietet nichts Neues. Dagegen haben Vff. für den Nachweis und die Bestimmung des Morphins im Morphinsirup ein neues Verfahren ausgearbeitet. — 1. Nachweis des Morphins. In einen Kolben von etwa 300 ccm Rauminhalt bringt man nacheinander 50 g Morphinsirup, 50 g W., 20 g Na_2SO_4, 0,5 g fein zerschnittenen Asbest u. 50 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. Es bildet sich ein Perjodid, welches sich langsam an den Asbest ansetzt. Man läßt 30 Min. stehen, filtriert durch Watte, saugt an der Pumpe ab, löst das Perjodid auf dem Filter durch tropfenweisen Zusatz von 20 ccm saurer Na-Disulfitlsg. (10 ccm Disulfitlsg. von

40° Bé., 90 ccm W. und 10 Tropfen konz. HCl) und wäscht mit 20 ccm W. nach. Die so erhaltene farblose Lsg. enthält das Morphin als Jodhydrat zusammen mit überschüssiger SO_2. Man neutralisiert die Fl. in Ggw. von Lackmuspapier durch NH_3, setzt weitere 4 Tropfen NH_3 hinzu, schüttelt mit 20 ccm Amylalkohol aus, entzieht der alkoh. Lsg. das Morphin durch salzsaures W., dampft die wss. Lsg. des Morphinchlorhydrats zur Trockene, nimmt den Rückstand in 10 ccm W. wieder auf und prüft die Lsg. in üblicher Weise.

2. Annähernde Best. des Morphingehaltes. Man gibt in eine graduierte 30 ccm-Reagensröhre 10 ccm des offizinellen, selbst bereiteten Morphinsirups, in eine zweite, gleichartige Röhre 10 ccm des zu untersuchenden Sirups, versetzt beide Proben mit 1 ccm 10%ig. Jodsäurelsg., schüttelt durch, läßt 5 Min. stehen, gibt je 1 ccm NH_3 hinzu, schüttelt, läßt 45 Min. stehen und vergleicht die Stärke der rotbraunen Färbungen der beiden Fll., wobei man die Farbe der Typlösung event. durch Zusatz von Zuckersirup auf die Farbstärke der zu prüfenden Lsg. einstellt und aus der Menge des zugesetzten Sirups den Morphingehalt dieser Lsg. berechnet. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 145—55. 1/3.) DÜSTERBEHN.

O. Tunmann, *Zur mikrochemischen Unterscheidung von Morphin und Kodein.* Stets übereinstimmende Jodidkrystalle, und zwar in Formen, die ohne weiteres Morphin von Kodein in Mengen von wenigen μ g zu unterscheiden gestatten, erhält man nur mit HJ. Man stellt sich von einem Morphin- u. einem Kodeinsalz auf der Asbestplatte einige Sublimate her, bedeckt die erhaltenen Beschläge mit dem Deckgläschen und fügt am Deckglasrande einen Tropfen HJ zu. Es bildet sich ein geringer körniger Nd., der beim Erwärmen schwindet. Beim Erkalten der Präparate erscheinen die Krystalle des *Morphintetrajodids* sofort, die des *Kodeintrijodids* erst nach 3—5 Minuten: Zusatz eines kleinen Tropfens Alkohol beschleunigt die B. des Kodeinjodids. Die Krystalle des Morphinjodids sind stets sehr flache, viereckige Plättchen, meist Rechtecke; sie sind im Mittel 30—50 μ breit und 80—120 μ lang, prismatischer Natur, von gerader Auslöschung und blutroter bis braunroter Farbe. Überwiegend sind die Krystalle zu größeren Aggregaten vereint, wobei über 1 mm lange leiter- u. treppenförmige Gebilde entstehen, die ihrerseits zu Sternen und Kreuzen vereinigt sind. Die Krystalle des Kodeinjodids sind in der Farbe bedeutend heller, dicker und kleiner, die Aggregate erreichen nicht $^1/_3$ der Größe des Morphintetrajodids. Einzelkrystalle (20—50 μ breit und 40—80 μ lang) sind sehr selten und bilden Dreiecke mit konkaver Basis und abgestumpfter Spitze, halbmondförmige Gebilde. Ganz überwiegend treten Zwillingskrystalle auf, die stets an den konvexen Seiten verwachsen sind u. dann Schmetterlingsbildungen und Kelchglasfiguren darstellen, an denen das Kodeintrijodid auf den ersten Blick erkannt werden kann. Die Färbung der Jodidkrystalle ist zum Teil von der Menge des zugesetzten Jods abhängig; beim längeren Liegen der Präparate am Licht u. an der Luft blaßt die Farbe stark ab. Außerdem besitzen die Jodidkrystalle des Morphins keinen oder nur einen äußerst geringen Pleochroismus, während die Jodide des Kodeins stark pleochroitisch sind. — Diese immer gelingende Rk. kann für praktische Zwecke empfohlen werden.

Die Sublimation auf der Asbestplatte hat die gleichen Ergebnisse, wie die im luftverdünnten Raum. Bei der Sublimation der Alkaloidsalze tritt eine teilweise Spaltung in freie S. und freie Base ein. Es empfiehlt sich, die Sublimate unter dem Deckglas aus A. umzukrystallisieren. Kodein fällt in ungemein langen, flachen, rhombischen Prismen aus, Morphin in verhältnismäßig zarten Prismen, die fast nadelförmig erscheinen, sowie in derben, großen, prismatischen Einzelkrystallen. (Apoth.-Ztg. **31**. 148—50. 29/3.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Henri Grosheintz, *Über eine Einrichtung zur Javellisierung des gesamten Leitungswassers der Stadt Thann.* Der im Original abgebildete App. besteht aus einer kleinen Pumpe, deren Kolben mit demjenigen der großen Hubpumpe unverrückbar durch eine Kurbel in der Weise verbunden ist, daß ein Kolbenhub der großen Pumpe auch einen solchen der kleinen zur Folge hat. Die kleine Pumpe gibt Calciumhypochloritlsg. von 7° Bé. an das W. der großen Pumpe beim Austritt aus den Ausflußventilen ab, wodurch eine kräftige Mischung der Hypochloritlsg. mit dem gepumpten W. herbeigeführt wird. Die kleine Pumpe kann pro Liter gepumpten Wassers $^1/_2$—3 Tropfen Hypochloritlsg. abgeben; im vorliegenden Falle wurde auf 1 l W. 1 Tropfen Reagens verwendet. Eine Zerstörung des überschüssigen Chlors durch Hyposulfit fand nicht statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 199—202. [31/1.*].) DÜSTERBEHN.

Lucien Vallery, *Über die Beständigkeit der Hypochlorite in stark verdünnten Lösungen. Folgerungen hinsichtlich ihrer Verwendung zur Sterilisierung des Wassers (Javellisierung).* Sehr stark verdünnte Hypochloritlsgg. (Gehalt an aktivem Chlor zwischen 10^{-6} und $5 \cdot 10^{-6}$) unterliegen einer langsamen Zers., die, je nach dem ursprünglichen Chlorgehalt, durch ein Gleichgewicht begrenzt ist oder nicht, dessen Grenze, wenn sie überhaupt vorhanden ist, durch anscheinend sehr geringe Veränderungen der Umgebung ziemlich stark beeinflußt wird. Die Geschwindigkeit dieser Zers. kann, wenn sie normal, d. h. ohne irgend welche störende Einw. verläuft, analytisch durch einen Teil einer gleichseitigen Hyperbel wiedergegeben werden. Der Einfluß der Veränderungen der Umgebung auf die Zers. der Hypochlorite in sehr stark verd. Lsgg. kann entweder in einer rein katalytischen (positiven oder negativen) oder in einer rein chemischen Wrkg. bestehen. Zu einer dieser Gruppen ist die Einw. der im W. enthaltenen Keime auf die Hypochlorite zu rechnen. Zur Vermeidung von Rechenfehlern ist es daher notwendig, sich bei der Javellisierung des W. genau an die chemische Kontrolle zu halten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 326—27. [28/2.*].) DÜSTERBEHN.

Arnold Philip, *Die Hypothese der Zink-Kupferelemente bei der Korrosion von Messing.* Der Vf. erörtert die Theorien, die zur Erklärung der Korrosion des Messings in Seewasser dienen. (Chem. News **113**. 56—59. 4/2. und 61—64. 11/2. [8/12.* 1915.].) JUNG.

William E. Gibbs, *Die Korrosion einer festen Lösung —$^{70}/_{30}$-Messing.* Mitteilungen über den *zerstörenden Einfluß von Seewasser* auf *Kupfer-Zinklegierungen.* Die Korrosion von Cu durch Seewasser wird durch die Legierung mit Zink vermindert, und zwar wächst die Abnahme der Korrosion mit steigendem Zn-Gehalt, bis die Legierung gleiche Anzahl Atome Cu und Zn enthält. Enthält die Legierung mehr Cu als Zn, so enthält das Korrosionsprod. mehr Cu als die Legierung, d. h. es wird mehr Cu als Zn gelöst. Auch mit Cu legiertes Zn wird in gleicher Weise weniger angegriffen als reines Zn, das Minimum wird ebenfalls bei einem Gehalt von 50% erreicht. Die diesbezügliche Kurve zeigt während der ersten Wochen ein zweites Minimum in der Nachbarschaft einer $^{70}/_{30}$-Legierung. Dieses Minimum verschwindet jedoch und nach 10 Wochen zeigt die Kurve die bekannte U-Form, die für eine Reihe fester Lsgg. charakteristisch ist. Diese Kurve wurde vom Vf. und **F. G. Martin** gemeinsam neu bestimmt. Die anfängliche Korrosion einer

$^{70}/_{30}$-Legierung wächst mit steigender Temp. zwischen 15—50° und fällt zwischen 50 und 60° bis unter die bei 15° stattfindende Wirkung. Immer nimmt die Korrosion mit der Zeit ab, und zwar rascher bei hohen Temperaturen als bei niedrigen. Die Analyse der Korrosionsprodd. bei 15 und 50° zeigt an, daß bei Beginn der Korrosion das Kupfer stärker angegriffen wird als Zn, die Kupferkorrosion nimmt ab in dem Maße, in dem die Zinkkorrosion zunimmt. In stillstehendem Seewasser ist die Zerstörung des Zinks in der Legierung bei 15° stärker als bei 50°, das hängt wahrscheinlich mit dem in Lsg. befindlichen Mengen O und CO_2 zusammen und scheint von der B. einer Kupferoxydschicht begleitet zu sein, die das Cu vor der Zerstörung schützt. Bei Tempp. bis zu 50° beschleunigt eine Durchlüftung des Seewassers die Korrosion, bei 50° ist die Wrkg. eine geringe und bei 60° wird die Korrosion dadurch verringert. Die Wrkg. der Durchlüftung scheint bei niedrigen Tempp. am stärksten zu sein. Die Korrosion reinen Kupfers wird durch Durchlüftung des Seewassers durch B. einer Oxydschicht gehemmt. Die Korrosion von reinem Zink dagegen wird beschleunigt. Verd. Seewasser greift $^{70}/_{30}$-Messing langsamer an als gewöhnliches. Die Löslichkeit reinen Kupfers in Seewasser wird durch Verdünnung verringert und ist in dest. W. am geringsten, die Löslichkeit reinen Zinks wächst durch Verdünnung des Seewassers und ist in dest. W. am größten. Obgleich die Verdünnung die Korrosion verlangsamt, wird daher $^{70}/_{30}$-Messing entsprechend entzinkt. Bezüglich der katalytischen Wirkung von Zink- und Kupferoxydsalzen ist festzustellen, daß feuchtes Zinkchlorid bei gewöhnlicher Temp. keine Entzinkung bewirkt, bei 70° tritt rasche Entzinkung ein unter B. von Zinkoxychlorid. Wird Zinkchlorid dem Seewasser bei 40° zugesetzt, so wirkt dieses auf $^{70}/_{30}$-Messing unter B. von fein verteiltem Zinkoxychlorid. Bei 60° bilden sich durch Seewasser auf Messing weiße Flecke, welche durch Entzinkung der Oberfläche entstehen. Trocknet Seewasser auf Messing bei gewöhnlicher Temp., so entsteht ein grünblau krystallisierendes Salz, das auf die Lsg. von Kupfer hinweist, bei 100° entsteht ein weißes Salz, das die Entzinkung anzeigt. Bei gewöhnlicher Temp. wird demnach das Kupfer stärker angegriffen unter B. von Kupferoxychlorid, das Salz beschleunigt die Lsg. des Kupfers katalytisch; bei hohen Tempp. entsteht Zinkoxychlorid, das die Lsg. des Zinks katalytisch beschleunigt. Wenn $^{70}/_{30}$-Messing hart gezogen ist, wird es leichter zerstört als geglühtes Messing. Gleichzeitig ist in dem Korrosionsprod. der Zinkgehalt größer. Sind Kohle oder Koks auf der Oberfläche blanken Messings in gutem elektrischen Kontakt mit dem Metall, so steigt die Löslichkeit auf das Fünffache, und der Zinkgehalt des Korrosionsprod. steigt bis auf 60%, während die Oberfläche des Messings sich mit einer lose anhaftenden Kupferoxydschicht bedeckt. Die Kontaktwrkg. ist bei 50° größer als bei 15°. Die elektromotorische Kraft zwischen Koks u. $^{70}/_{30}$-Messing beträgt etwa 0,19 Volt, zwischen Koks u. Zink etwa 1 Volt. Andere elektrisch neutrale Substanzen bewirken die Vermehrung der Oxysalze und führen zu erhöhter Korrosion. (Chem. News **113**. 40—41. 28/1.) JUNG.

W. Fahrion, *Fette Öle im Lichte der mesomorphen Polymerisation. Bemerkungen zur gleichnamigen Abhandlung von A. Kronstein.* (Vgl. KRONSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 722; C. **1916**. I. 1045.) Die Annahme KRONSTEINS, daß die *fetten Öle* Gemische polymerisationsfähiger und nicht polymerisationsfähiger Glycerinester seien, und daß die *Fähigkeit der Öle, zu trocknen*, in direktem Zusammenhang mit der Gerinnungsfähigkeit bei hoher Temp. stehe, hält Vf. für unbewiesen. Das Verhalten des *Holzöles* läßt sich durch die Sonderstellung des Öles erklären, welches zum größten Teil aus α-Eläostearinsäure besteht. Unbestreitbar ist auch die Sonderstellung des *Ricinusöles*. Das Trocknen der Öle ist in erster Linie von

ihrer chemischen Zus. abhängig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1194—96. 20/5. [29/4.] Feuerbach-Stuttgart.) SCHÖNFELD.

A. Herzfeld, *Die Gewinnung der reinen Brennesselfaser.* Die Unterss. des Vfs. bezweckten die Feststellung der Art des Nesselgummis (-harz, -leim). Es wurde die zum Anbau empfohlene Art der bei uns wild wachsenden Brennessel (Urtica dioica) kurz vor dem Aufbrechen der Blüten untersucht. Die Pflanzen wurden bei 40° getrocknet, fein zerkleinert und nacheinander mit PAe., 96%ig. A. und h. W. ausgezogen. Die lufttrockenen, gepulverten Pflanzen zeigten die folgende Zus. (%): W. 11,20, Asche 14,25, Rohfaser 17,83, Protein 12,63, Fett 9,00, Salpeter 3,1. Die Verss. zeigen, daß es unmöglich ist, das Harz mit anorganischen Mitteln aus Nesseln zu entfernen, die zur Herst. von Gespinnstfasern dienen sollen. Von organischen Stoffen könnte dazu außer A. auch PAe., CS_2 und Bzl. in Betracht kommen; sie sind aber nur auf fein gepulvertes Material anwendbar, nicht auf die unzerkleinerten Pflanzenteile, so daß die technische Verwendung dieser Mittel aussichtslos erscheint. Weiterhin wurde festgestellt, daß die vielfach als Gummi oder Pflanzenleim bezeichneten, der Herst. der Faser aus Urtica dioica hinderlichen Stoffe in der Hauptsache ein Gemenge von Fetten, Fettsäuren u. viel Chlorophyll sind, für das Vf. die Bezeichnung „Nesselharz" vorschlägt. Im allgemeinen wurde beobachtet, daß der Gehalt der Pflanze an Harz bis zum Blühen zunahm und nach dem Abblühen und während des Absterbens wieder abnahm. Nach Ansicht des Vfs. kann man durch planmäßige Best. des Ätherauszuges kultivierter Nesselpflanzen (nicht nur der Gattung Urtica) Hinweise erhalten für den für die Ernte dieser Gespinnstpflanzen günstigsten Zeitpunkt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1916**. 487—97. Mai.) RÜHLE.

G. Gschwender, *Die Textilindustrie der Welt zur Zeit des Kriegsausbruches.* Zusammenfassende Besprechung der Verhältnisse. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **22**. 116 bis 124. 30/4. 133—36. 15/5. [13/3.] Tübingen.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8k. Nr. 292213 vom 14/2. 1914. [26/5. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 290444.)

Heberlein & Co., Wattwyl, St. Gallen, Schweiz, *Verfahren zur Erzeugung einer neuartigen, wollähnlichen Beschaffenheit von Baumwollgeweben*, gekennzeichnet durch den Ersatz der Behandlung mit Schwefelsäure von 49—50½° Bé. durch eine Behandlung mit Phosphorsäure von 55—57° Bé. oder mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 bei niedriger Temp. oder mit Salpetersäure von 43—46° Bé. oder mit Chlorzinklsg. von 60° Bé. bei 60—70° oder mit Kupferoxydammoniaklsg. bei kurzer Einwirkungsdauer.

Kl. 8k. Nr. 292214 vom 19/6. 1915. [26/5. 1916].

Fibern Manufaktur-Akt.-Ges, Zürich, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung von Fäden, die den geknüpften Hanf ersetzen.* Es werden die gesponnenen Fäden aus Seide, Baumwolle, Ramie, Jute, Wolle und Papier mit einer Appretur überzogen, die kochendem W. widersteht. Die Herst. des Überzuges erfolgt z. B. in der Weise, daß die gesponnenen Fäden mit einem Kolloid, wie Leim, Gelatine, Albumin, Casein, behandelt und dann noch feucht oder getrocknet durch eine Lsg. von Formaldehyd gezogen werden.

Kl. 8n. Nr. 292171 vom 31/10. 1915. [25/5. 1916].

A. Crone & Co., Coesfeld, Westf., *Verfahren zur Herstellung von Reserven unter Küpenfarbstoffen*, darin bestehend, daß man den zu färbenden Stoff mit einer verdickten Suspension von aromatischen, nitrosulfosauren Salzen des Zinks, Mangans, Bleies und Kupfers bedruckt und in den üblichen Küpen ausfärbt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung der Salze von *m-Nitrobenzolsulfosäure*.

Kl. 12g. Nr. 292242 vom 22/12. 1912. [30/5. 1916].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verwendung von Osmium und Ruthenium für katalytische Zwecke*, dadurch gekennzeichnet, daß man die genannten Metalle in Form von Lsgg. der Verbb. ihrer sauren Oxyde mit starken Basen auf Träger aufbringt, wobei die Verwendung von Osmium für die Ammoniakkatalyse ausgenommen werden soll. Gleichzeitig mit den Sauerstoffverbb. des Osmiums und Rutheniums kann man auch indifferente oder als Aktivatoren wirkende Stoffe oder Metallverbb., die als solche oder deren Metalle als Katalysatoren wirken, oder solche Metalle selbst aufbringen. Als Träger können die verschiedensten Körper Verwendung finden, wie Asbest, Magnesia, Tonerde, Bimsstein, Meerschaum, Ton, Zement, Kieselgur, Metalle und Kohle.

Kl. 12g. Nr. 292365 vom 19/6. 1913. [31/5. 1916.]

Axel Blom, Bern, *Verfahren zur Durchführung pyrogener Prozesse*, bei welchen gas- oder dampfförmige Substanzen durch eine poröse oder passend gekörnte M. geleitet werden, an deren Oberfläche eine flammenlose Verbrennung stattfindet. Um die bei der Oberflächenverbrennung frei werdende überschüssige Energiemenge zur Durchführung chemischer Rkk. auszunutzen, werden dem Brenngase reaktionsfähige Gase beigemischt. Der zur Verwendung gelangende Kontaktkörper kann aus chemisch indifferenten Materialien (z. B. Schamotte) bestehen, oder es können ihm auch besondere katalytisch wirkende Substanzen (z. B. Platin) beigemischt oder einverleibt werden. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Erzeugung von *Stickoxyden* aus einem Ammoniak enthaltenden Luftstrom u. Leuchtgas, sowie von *Formaldehyd* aus einem Methylalkohol enthaltenden Luftstrom.

Kl. 12m. Nr. 292257 vom 24/1. 1912. [26/5. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 282657; C. **1915**. I. 642.)

Max Speter, Charlottenburg, *Verfahren zur unmittelbaren Abscheidung von Scandium aus seinen Lösungsgemischen mit anderen Erden*, dadurch gekennzeichnet, daß man aus den aus scandiumführenden Erzen oder sonstigen Prodd. gewonnenen sauren Lsgg. das Scandium mit einem Teile der übrigen seltenen Erden mittels Pyro- oder Metaphosphorsäure, bezw. deren Salze oder mit Gemischen von Pyro- und Metaphosphorsäure, bezw. deren Salze ausfällt. Den Nd. behandelt man dann entweder mit konz. Schwefelsäure, wobei das *Scandium* und die übrigen mitausgefällten seltenen Erden in Lsg. gehen und aus der phosphorsäurehaltigen Lsg. mit Ammoniak als Hydrat ausgefällt werden können, oder man digeriert den Nd. wiederholt mit Alkali, wobei Natriumphosphate in Lsg. gehen, und Scandium und die übrigen seltenen Erden als Hydrate zurückbleiben.

Kl. 12o. Nr. 292089 vom 20/11. 1914. [22/5. 1916].
(Die Priorität der österreichischen Anm. vom 20/11. 1913 ist beansprucht.)

Armin Hochstetter, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Methylchlorid aus Methan*. Beim Erhitzen von *Phosgen* mit *Methan* entsteht *Methylchlorid* unter Vermeidung der B. höher chlorierter Prodd.: $CH_4 + COCl_2 = CH_3Cl + CO + HCl$. Die Rk. geht schon bei Tempp. von etwa 300° und darüber namentlich in Ggw.

von Katalysatoren leicht vor sich, wobei sowohl die üblichen Chlorüberträger (Kupferchlorid usw.), als auch indifferente Katalysatoren mit reiner Oberflächenwirkung (Holzkohle usw.) geeignet sind.

Kl. 12p. Nr. 292284 vom 27/7. 1915. [31/5. 1916].

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Hexamethylentetramins.* Es wurde gefunden, daß sich *Hexamethylentetramin* mit *Überchlorsäure* zu einem in W. ll., luftbeständigen, sauer reagierenden Salze, dem *Hexamethylentetraminperchlorat*, $(CH_2)_6N_4 \cdot HClO_4$, vereinigt, u. daß sich diese Verb. auf einfache Weise mittels *Brom* und *Jod* in das wasserunl. *Dibrom-*, bezw. *Dijodhexamethylentetraminperchlorat*, $(CH_2)_6N_4Br_2 \cdot HClO_4$, bezw. $(CH_2)_6N_4J_2 \cdot HClO_4$, überführen läßt. Die Verbb. wirken stark antiseptisch, zeigen hohe Beständigkeit und sind vollständig unempfindlich gegen Stoß und Schlag. Die Leichtlöslichkeit des *Hexamethylentetraminperchlorats*, verbunden mit seiner sauren Rk., unterscheidet es in vorteilhafter Weise von den neutralen, zum Teil swl. Alkaliperchloraten, während ihm seine Luftbeständigkeit gegenüber den anderen Perchloraten, die mit Ausnahme des Ammoniumsalzes sämtlich zerfließlich sind, wesentliche Vorzüge gibt. Die Verbb. sollen zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden. — *Hexamethylentetraminperchlorat*, aus den Komponenten oder durch Umsetzung von Salzen des *Hexamethylentetramins* (Chlorhydrat, Sulfat, Nitrat) mit einem anorganischen Salz der *Überchlorsäure* in wss. Lsg. erhalten, gut ausgebildete Krystalle, F. 158°. — *Dibromhexamethylentetraminperchlorat*, durch Einw. von 1 Mol. *Brom* auf 1 Mol. *Hexamethylentetraminperchlorat* in wss. Lsg., hellgelber Nd., F. 148° unter Zers. — *Dijodhexamethylentetraminperchlorat* entsteht beim Zusammenbringen von 1 Mol. einer wss. Lsg. des *Hexamethylentetraminperchlorats* mit einer alkoh. Lsg. von 1 Mol. *Jod*, rotgelber Nd., Zersetzungspunkt bei ca. 120°.

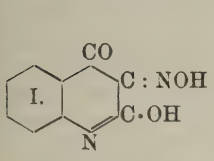
Kl. 12p. Nr. 292393 vom 23/7. 1914. [3/6. 1916].

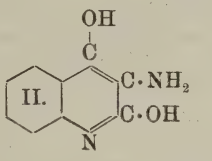
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von in Wasser leicht löslichen Derivaten der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure.* Es wurde gefunden, daß man durch Kondensation von *Aminosubstitutionsprodukten* der *2-Phenylchinolin-4-carbonsäure* mit *Formaldehyd* und *Bisulfit* zu den bisher unbekannten *amino-2-phenylchinolin-4-carbonsäure-ω-methylschwefligsauren Salzen* gelangt. Die neuen Verbb. weisen gegenüber den bisher bekannten Derivaten der *2-Phenylchinolin-4-carbonsäure* wesentliche Vorteile auf. Zunächst sind sie in W. sll., wodurch eine schnellere und ergiebigere Wrkg. erzielt wird. Weiter vermögen sie im Organismus den in ihrem Mol. gebundenen *Formaldehyd* wieder abzuspalten, der nun infolge seiner desinfizierenden u. Harnsäure lösenden Eigenschaft die therapeutische Wrkg. der S. begünstigt. — *Natriumsalz* der *ω-methylschwefligen Säure* aus *2-Phenyl-6-aminochinolin-4-carbonsäure*, gelbliche Krystalle, zeigt beim Erhitzen auf 300° noch keine Veränderung, die wss., stark fluorescierende Lsg. scheidet beim Ansäuern die freie S. (rote Krystalle) ab. Beim Kochen entwickelt sich schweflige S. — *2-phenyl-7-aminochinolin-4-carboxy-ω-methylschwefligsaures Natrium* ist hygroskopisch, ll. in W. und Methylalkohol, weniger l. in A., unl. in Ä., bei 300° noch nicht schm. Die als Ausgangsstoff verwendete *2-Phenyl-7-aminochinolin-4-carbonsäure* (Zersetzungspunkt 281°) wird durch Kondensation von *3-Acetylamino-1-aminobenzol* mit *Benzaldehyd* und *Brenztraubensäure* in alkoh.-alkal. Lsg. und nachfolgende Verseifung der acidylierten Aminosäure mit wss. Alkali erhalten. — *2,3'-aminophenylchinolin-4-carboxy-ω-methylschwefligsaures Natrium*, swl. in A., ll. in Methylalkohol, schm., frisch dargestellt, gegen 65°, wird dann wieder fest und verfärbt sich oberhalb 240°, durch Salzsäure wird aus der wss. Lsg. die rote Carbonsäure abgeschieden. — Das *ω-methylschwefligsaure Natriumsalz* der

2-Phenyl-3-aminochinolin-4-carbonsäure ist in Methylalkohol und W. ll., in A. und Aceton schwerer l., in den übrigen Lösungsmitteln swl., zers. sich, aus A. umgel., unscharf bei 140°; Salzsäure fällt die freie Carbonsäure, die beim Kochen schweflige Säure abspaltet.

Kl. 12p. Nr. 292394 vom 11/8. 1914. [7/6. 1916].

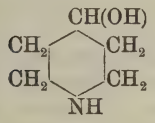
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Isatin.* Versetzt man die beim Behandeln von *Nitroso-γ-oxycarbostyril* (I.) mit *Zinn* und *Salzsäure* erhältliche Reduktionslsg. nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff unmittelbar mit überschüssiger Salzsäure, so wird das bisher unbekannte *3-Amino-2,4-dioxychinolin* (II.) in Form seines swl. *Chlorhydrats* abgeschieden. Das Salz bildet farblose Krystalle, in W. unvollkommen unter Salzsäureabspaltung l.; die aus dem Chlorhydrat abgeschiedene *freie Base*, aus A. farblose Prismen, zers. sich bei 270°, ohne einen bestimmten F. zu zeigen. Die alkal. Lsg. des *Aminodioxychinolins* absorbiert energisch Sauerstoff und färbt sich blau. Es wurde gefunden, daß das *Chlorhydrat des 3-Amino-2,4-dioxychinolins* beim Erwärmen mit W. und 30%ig. *Eisenchloridlsg.* auf dem Wasserbade bei 80 bis 95° völlig glatt zu *Isatin* oxydiert wird.





Kl. 12p. Nr. 292456 vom 8/12. 1914. [7/6. 1916].

Bruno Emmert, Würzburg, *Verfahren zur Darstellung von 4-Oxypiperidin*, dadurch gekennzeichnet, daß man *4-Oxypyridin* mit *Alkalimetallen* und *Alkoholen* oder mit *gasförmigem Wasserstoff* bei Ggw. von *Katalysatoren* der *Platingruppe* behandelt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Reduktion des *4-Oxypyridins* mit *metallischem Natrium* und *absol. A.*, sowie mit *gasförmigem Wasserstoff* in Ggw. von *Platinmohr* und Eg. Das freie *4-Oxypiperidin* (s. nebenst. Formel) ist eine starke Base, $Kp._{745}$ 211—212°, F. 86°, zll. in W. und in den üblichen organischen Lösungsmitteln, in Ä. swl., unl. in Lg., zieht an der Luft schnell Kohlensäure u. W. an. Die 10%ig. Lsg. gibt mit *Phosphormolybdänsäure* eine in k. *Salpetersäure* unl. Fällung; *Phosphorwolframsäure* erzeugt in salzsaurer Lsg. einen weißen, gallertartigen Nd., der durch Umkrystallisieren in wohlausgebildeten Täfelchen erhalten werden kann. *Wismutkaliumjodid* fällt ein leuchtend zinnoberrotes Pulver. *Neßlers Reagens* ruft einen weißen Nd. hervor. — Das *Chlorhydrat*, Krystalle, ist ll. in W. und A. Die Base bildet ein wertvolles Zwischenprod. zur Darst. therapeutisch wichtiger Verbb.



Kl. 12q. Nr. 292395 vom 7/5. 1914. [7/6. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 5-Nitro-1-alkylaminoanthrachinonen.* Es wurde gefunden, daß man beim Behandeln von *α-N-Acidylalkylaminoanthrachinonen* mit nitrierenden Mitteln und nachfolgende Verseifung der zunächst gebildeten *Nitroacetverbb. 5-Nitro-1-alkylaminoanthrachinone* erhält. — *1-N-Acetylmethylaminoanthrachinon* (durch Kochen von *1-Methylaminoanthrachinon* mit *Essigsäureanhydrid* und etwas Schwefelsäure erhalten, F. 213°) geht beim Behandeln mit einer *Mischsäure* von 27% HNO_3-Gehalt in einer Lsg. von Monohydrat in das *1-N-Acetylmethylamino-5-nitroanthrachinon* (aus Chlorbenzol gelbe Krystalle, F. 275°, swl. in Bzl. und A., in h. Chlorbenzol zll., in Nitrobenzol selbst bei gewöhnlicher Temp. sll., in konz. Schwefelsäure mit gelb-

licher Farbe gel.) über. — Beim Erhitzen der *Nitroacetylverb.* mit Schwefelsäure von 60° Bé. auf 90—100° während einer Stunde erhält man das *5-Nitro-1-N-methylaminoanthrachinon*, violettrotes Pulver, zwl. in A. u. Bzl., leichter l. in Eg., sll. in Nitrobenzol, krystallisiert aus Eg. in violettschwarzen Nadeln, F. 250—252°, in konz. Schwefelsäure fast farblos gel. — In analoger Weise erhält man aus dem *1-N-Acetyläthylaminoanthrachinon* das *1-N-Äthylamino-5-nitroanthrachinon*, violettrotes Pulver, aus Eg. schwarzglänzende Nadeln, F. 238°, zwl. in A. u. Eg., leichter l. in Chlorbenzol, sll. in Nitrobenzol, in konz. Schwefelsäure fast farblos gel. — Das *1-N-Acetyläthylaminoanthrachinon* (durch *Acetylieren* des *1-N-Äthylaminoanthrachinons* mit *Essigsäureanhydrid* in einer Lsg. von Eg. unter Zusatz einer kleinen Menge Schwefelsäure erhalten) krystallisiert aus A. in gelben Blättchen, die in Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe gel. werden, in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln ll., schm. bei 153°. — Durch Einw. von Salpeter-Schwefelsäure geht die *Acetylverb.* in das *1-N-Acetylamino-5-nitroanthrachinon* (aus Chlorbenzol orangegelbe Blättchen, F. 242°, in h. A. und Eg. zwl., in Chlorbenzol zl., in Nitrobenzol sll.) über. — Das als Ausgangsstoff zur Verwendung gelangende *1-N-Äthylaminoanthrachinon* entsteht durch Erhitzen von *1-Chloranthrachinon* mit alkoh. *Äthylaminlsg.* u. bildet ein leuchtend rotes Pulver, aus A. grünschillernde Nadeln, F. 119°, in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe, in verd. Salzsäure fast farblos l.

Kl. 12q. Nr. 292457 vom 14/7. 1914. [8/6. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon-α-mercaptanen, bezw. Anthrachinon-α-disulfiden*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Anthrachinon-α-sulfochloride*, bezw. die entsprechenden *Sulfinsäuren* mit *Hydrosulfiten* behandelt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. des *Anthrachinon-1,1'-disulfids* aus dem *Anthrachinon-1-sulfochlorid* und *Natriumhydrosulfit* in Ggw. von 10%ig. Sodalsg., sowie aus dem *Natriumsalz der Anthrachinon-1-sulfinsäure*, in analoger Weise durch Einw. des Hydrosulfits in wss. Lsg. Verwendet man eine größere Menge des Natriumhydrosulfits, so scheidet sich das *Natriumsalz des Anthrachinon-1-mercaptans* ab.

Kl. 16. Nr. 292090 vom 1/11. 1914. [23/5. 1916].

Adolph Frank, Charlottenburg, *Verfahren zur Anreicherung phosphorsäurehaltiger Mineralien*, bezw. phosphathaltiger Mergel durch Umwandlung des darin enthaltenen kohlensauren Kalkes in Ätzkalk und Auflösen des letzteren in Form von Calciumoxychlorid mittels Chlorcalciumlsg. Auch aus der Thomasschlacke, welche neben dem Quadriphosphat noch einen bedeutenden Überschuß von Ätzkalk enthält, kann letzterer durch Behandlung mit Chlorcalciumlsg. zum großen Teil entfernt und das Thomasschlackenmehl dadurch in seinem Gehalt an Phosphat angereichert werden. Die Wiedernutzbarmachung der zur Extraktion des Ätzkalkes verwendeten Chlorcalciumlsg. erfolgt durch Ausfällen des darin gel. Ätzkalkes mittels Zuführung von Kohlensäure, bezw. von Rauchgasen oder Kalkofengasen.

Kl. 16. Nr. 292173 vom 12/6. 1915. [24/5. 1916].

Hermann Hilbert, Neuß a. Rh., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von getrocknetem, zerkleinertem Superphosphat.* Die noch fl. Mischung von Rohphosphat und S. wird zwecks sofortigen Abbindens und Erstarrens unter ständigem Durchrühren durch im Gleich- oder Gegenstrom zugeführte Feuerungsgase erhitzt.

Kl. 16. Nr. 292174 vom 23/3. 1915. [25/5. 1916].

H. Precht, Hannover, *Verfahren zur Darstellung von ammoniumchloridhaltigen Düngemitteln*, bezw. reinem *Ammoniumchlorid*, dadurch gekennzeichnet, daß man

Ammoniummagnesiumchlorid in so viel warmem W. auflöst, daß eine Zers. in beim Erkalten sich ausscheidendes Ammoniumchlorid und neben unzersetztem Doppelsalz in der Mutterlauge gelöst bleibendes Magnesiumchlorid eintritt. Reines Ammoniumchlorid krystallisiert aus einer Lsg. von 100 Tln. Doppelsalz in 60—70 Tln. W. Die Zerlegung läßt sich auch durch Verrühren des Doppelsalzes mit zur vollständigen Lsg. unzureichenden Mengen W. von gewöhnlicher Temp. bewirken. An Stelle von W. kann auch stark verd. A. verwendet werden.

Kl. 22b. Nr. 292127 vom 18/3. 1915. [24/5. 1916].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines chlorechten Chlorderivates des N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazins.* Es wird fein verteiltes, in einem geeigneten Suspensions- oder Lösungsmittel angeschlämmtes *N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrachinonazin* bei Ggw. oder Abwesenheit eines Chlorüberträgers bei etwa 140° mit Chlor behandelt. Das aus einem graugrünen Krystallpulver bestehende Prod. ist ein Azhydrin von 17,5% Chlorgehalt.

Kl. 22d. Nr. 292148 vom 11/12. 1914. [24/5. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von gelben Schwefelfarbstoffen*, darin bestehend, daß man im Kern methylierte primäre Diamine der Diphenylreihe, sowie ihre Halogensubstitutionsprodd., mit Ausnahme der Tolidine, mit oder ohne Zusatz von Benzidin, bezw. die Tolidine zusammen mit Benzidin, der Verschmelzung mit mehr als einem Molekül Schwefel bei höheren Tempp. unterwirft. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *3-Methylbenzidin*, sowie der Gemische von *o-Tolidin* und von *5,5'-Dichlortolidin* mit Benzidin. Es entstehen klare, grünstichig gelbe Farbstoffe von guten Echtheitseigenschaften, die sich in Schwefelnatriumlsg. glatt auflösen.

Kl. 23b. Nr. 292223 vom 18/3. 1914. [27/5. 1916].

(Die Priorität der belgischen Anm. vom 20/3. u. 6/8. 1913 ist beansprucht.)

Joseph de Cosmo und **Henri Quinaux**, Lüttich, Belgien, *Verfahren zum Flüssighalten von Naphthalin in Mischungen mit Mineralölen bei gewöhnlicher Temperatur.* Der Mischung von Naphthalin und Mineralöl werden Nitronaphthalin und Kresol beigefügt.

Kl. 29b. Nr. 290832 vom 16/2. 1913. [24/5. 1916].

Franz Steimmig, Hannover, *Verfahren zur Gewinnung von Cellulosegebilden, insbesondere Fäden und Films aus Viscose.* Die Koagulation wird durch neutrale Alkali- oder Erdalkalisalzlsgg. bewirkt, denen ein Ammoniumsalz, z. B. Ammoniumsulfat, zugesetzt ist.

Kl. 30h. Nr. 292149 vom 10/4. 1914. [24/5. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung haltbarer Präparate der Alkalisalze des 3,3¹-Diamino-4,4¹-dioxyarsenobenzols.* Man gewinnt feste, haltbare Präparate von Alkalisalzen des *4,4¹-Dioxy-3,3¹-diaminoarsenobenzols*, indem man Lsgg. dieser Salze mit mehrwertigen Alkoholen, wie Mannit, Dulcit, Erythrit, Arabit usw., versetzt u. sodann aus solcher Lsg. durch Zugabe von indifferenten Mitteln, wie A. und Ä., die Präparate fällt und abtrennt.

Kl. 48b. Nr. 292031 vom 9/5. 1915. [19/5. 1916].

Oskar van Raay, G. m. b. H., Kettwig, Ruhr, *Deckschicht aus schwer schmelzbarer Masse für Metallbäder zur Verhinderung des Entstehens zu starker Metallüber-*

züge und zur Einschränkung der Oxydbildung, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus kugelförmigen Körpern besteht.

Kl. 49f. Nr. 292295 vom 2/5. 1915. [23/5. 1916].

Heinrich Wachwitz, Nürnberg, *Herstellung von leichtflüssigen, harten und doch dehnbaren Silberlot-Legierungen.* Eine aus Silber und Cadmium zusammengesetzte Legierung wird mit einer solchen aus Kupfer und Zink zusammengeschmolzen.

Kl. 53d. Nr. 291918 vom 13/5. 1911. [17/5. 1916].

Katharina Gebhardt, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Extrakten aus Kaffee, Tee, Früchten u. dgl.* Das Extraktionsgut wird zuerst mittels des aus einem Teile der Extraktionsfl. entw. Dampfes behandelt und aufgeschlossen und hierauf kalte Extraktionsfl. in langsamem Strahl beständig auf das Extraktionsgut geleitet.

Kl. 75b. Nr. 291991 vom 21/2. 1915. [17/5. 1916].

Union-Werke G. m. b. H. Metallplakate- und Blechemballagen-Fabrik, Radebeul-Oberlößnitz, *Verfahren zur Herstellung von Ätzdeckungen für Glasätzungen durch Umdruck.* Es wird zu der Übertragung auf das Glas mit Firnis angeriebene Bleifarbe verwendet, die durch Aufstäuben von fettreichem Ruß, solange sie sich noch in feuchtem Zustande befindet, eine Verstärkung erfährt.

Kl. 80b. Nr. 291913 vom 6/10. 1915. [13/5. 1916].

(Zus. Pat. zu Nr. 288262; C. **1915.** II. 1039.)

Harburger chemische Werke Schön & Co., Harburg a. d. Elbe. *Verfahren der Herstellung von Sintermagnesit.* Es wird das zur Umsetzung der Magnesiumchlorid enthaltenden Lauge dienende Gemisch von Magnesiumoxyd und Calciumoxyd teilweise oder ganz ersetzt durch ein Gemisch von Calciumoxyd, Eisenoxyd und Aluminiumoxyd, gegebenenfalls unter Anreicherung des Kieselsäuregehaltes durch geeignete Zuschläge bis zu 4%.

Kl. 80b. Nr. 292104 vom 13/6. 1914. [23/5. 1916].

Max Rüdiger, Hamburg, *Zementartiger Baustoff, der gegen Wasser beständig und schwimmfähig ist und durch Eiseneinlagen bewehrt werden kann*, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Magnesiumoxyd, Magnesiumsulfat, Kieselgur und Traß besteht und seine etwaigen Füllstoffe, wie Bimsstein, Koks, Schlacke oder Hochofenschlackensand, nicht faulen oder quellen.

Kl. 80b. Nr. 292105 vom 9/10. 1915. [23/5. 1916].

Lindner & Co, Jecha b. Sondershausen, *Verfahren zur Herstellung eines metallfarbigen Überzuges auf Porzellan-, Steingut- und Feinsteingutgegenständen.* Es wird der Porzellangegenstand zunächst einer schwarzen Scharffeuerglasur unterworfen und dann mit einem entsprechend gefärbten Lüster bestrichen und in der Muffel nochmals gebrannt.

Kl. 85a. Nr. 292113 vom 24/3. 1914. [25/5. 1916].

Deutsch-englische Quarzschmelze, G. m. b. H., Berlin-Pankow, *Destillationsapparat zur raschen Gewinnung kleiner Mengen möglichst reinen Wassers für medizinische u. dgl. Zwecke.* Es bildet der Wasserraum mit den Wasserabscheidern, Dampfräumen, dem Wasserzu- und Dampfableitungsrohr und einer gleichzeitig als Umlaufvorrichtung dienenden Heizschlange ein einziges Stück ohne besonders zu dichtende Verbindungen, dem auch die Kühlvorrichtung noch angesetzt sein kann.

Schluß der Redaktion: den 19. Juni 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band II. **Nr. 2.** **12. Juli.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. S. Eve, *Moderne Anschauungen über die Konstitution des Atoms.* Vf. bespricht die RYDBERGsche Spektralformel und ihre atomistisch-magnetische Deutung durch RITZ, die PLANCKsche Quantenhypothese, die RUTHERFORDsche Lehre von den Atomkernen, die Kombination derselben mit der Quantenhypothese, die BOHR vorgenommen hat, LAUEs Beugung der Röntgenstrahlen mit den anschließenden Unterss. von MOSELEY und der beiden BRAGGS, die Deutung der radioaktiven Erscheinungen vom Standpunkt der Elektronentheorie. (SMITHSONIAN Report for **1914**. 183—91. Sep. v. Vf.) BYK.

H. Dießelhorst und **H. Freundlich**, *Über Schlierenbildung in kolloiden Lösungen und ein Verfahren, die Gestalt von Kolloidteilchen festzustellen.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **16**. 419; C. **1916**. I. 243.) Eine theoretische Erörterung der Beziehungen zwischen dem *Tyndallicht* und der Gestalt der *Kolloidteilchen* führt den Vf. zu folgenden Schlüssen: Bei kugeligen Teilchen kann sich das Tyndallicht bei einer Bewegung des Sols nicht ändern, wohl aber bei nichtkugeligen Teilchen, bei denen je nach den Versuchsbedingungen eine Verstärkung oder Schwächung des Tyndalllichts eintritt. Durch Fließverss. lassen sich scheiben- u. stäbchenförmige Teilchen unterscheiden. Eine Folge der Änderung des Tyndallichts bei einer Bewegung des Sols ist die B. von *Schlieren*, die man beim Umrühren der Fl. und bei Betrachtung im auffallenden oder seitlich einfallenden Lichte beobachtet; sie treten nur bei nichtkugeligen Teilchen auf. Von der Bewegung des Sols ist ferner die Lichtabsorption abhängig. Bei kugeligen Teilchen kann keine Änderung der Absorption eintreten, wohl aber ist dies bei nichtkugeligen Teilchen der Fall; man kann hier durch analoge Fließverss. wieder scheiben- und stäbchenförmige Teilchen unterscheiden. Durchgehendes Licht und Tyndallicht verhalten sich stets komplementär. Eine merkliche Doppelbrechung ist mit den oben erwähnten Erscheinungen nicht notwendig verbunden. Die Fließverss., die durch Prüfung auf Schlierenbildung ergänzt wurden, ergaben folgendes: Kugelige Teilchen enthielten: *Silbersol* (Kollargol), *Goldsol* (rotes, durch Reduktion mit C_2H_2 erhalten), *Platinsol* (durch Zerstäuben nach BREDIG), *Aluminiumhydroxydsol* (nach CRUM), *Arsentrisulfidsol*, *Mastixsol;* scheibenförmige Teilchen, vermischt mit länglichen und eventuell kugeligen Teilchen: *Graphitsol* (technisches Präparat von DE HAËN), *Eisenhydroxydsol* (stark gealtertes Präparat, Teilchen wahrscheinlich von der kugeligen Gestalt abweichend); stäbchenförmige Teilchen, dem typischen Grenzfall nahekommend: *Vanadinpentoxydsol*, *Wolframsäuresol* (nach LOTTERMOSER). Die Resultate stimmen mit dem mikroskopischen und ultramikroskopischen Befund überein, soweit hieraus Schlüsse gezogen werden können. Starke Doppelbrechung zeigten bloß *Vanadinpentoxydsol* und das alte $Fe(OH)_3$-Sol; beim Wolframsäure- und Graphitsol war keine zu beobachten. Dies spricht stark zugunsten der Auffassung, daß die Doppelbrechung wesentlich durch den anisotropen Bau der Mole-

küle bedingt ist, welche die Teilchen zusammensetzen, weniger durch die anisotrope Gestalt der Teilchen selbst. (Physikal. Ztschr. **17**. 117—28. 1/4. [21/3.] Braunschweig. Techn. Hochschule. Physik. u. Physik.-chem. Inst.) BUGGE.

A. Gutbier, J. Huber und **Z. Krivoss**, *Studien über Schutzkolloide. Dritte Reihe: Gummi Tragacanthae als Schutzkolloid.* I. Mitteilung: *Allgemeine kolloidchemische Untersuchungen über den Tragantschleim.* (Vgl. GUTBIER, IRON, SAUER, Kolloid-Zeitschrift **18**. 1.) Der *Bereitung des Tragantschleimes für kolloidchemische Untersuchungen* treten ziemlich große Schwierigkeiten entgegen, da nur ein verhältnismäßig geringer Teil der festen Substanz in Wasser kolloid löslich und dann nur auf umständliche Weise von dem aufgequollenen Bassorin zu trennen ist, und ferner langwierige Alterungserscheinungen auftreten. Die bisherigen Vorschriften, auch die im „Deutschen Arzneibuche", sind für kolloidchemische Zwecke ungeeignet. Vff. teilen 9 Verff. mit, die es ermöglichen sollen, auf nicht zu umständliche Weise zu einer genügenden Menge von klarem Schleim zu gelangen: I. Verfahren: Man verreibt 10 g Tragantpulver mit 15—20 ccm absol. A., vermischt schnell unter gutem Rühren mit 1 l mäßig w. und mit Chlf. gesättigtem W. (wobei die Masse gleichmäßig zu einem dicken Kleister aufquillt), versetzt nochmals mit 1 l Chlf.-haltigem W., läßt 2 Tage unter mehrfachem Umrühren stehen, filtriert durch eine vierfache Lage Verbandgaze, hebert nach abermaligem, mehrtägigem Stehen ab, filtriert durch Glaswolle und Gaze u. dialysiert. — II. Verfahren: Man verreibt 10 g Tragantpulver mit 15—20 ccm absol. A., trägt nach und nach unter Umschütteln in 2 l W. von 90° ein, erwärmt 1 Stde. unter Umschütteln auf dem Wasserbade, filtriert h. durch Flanell, dann durch Leinen und versetzt nach der Dialyse mit etwas Chlf. — III. Verfahren: Das wie bei II. bereitete Filtrat versetzt man gleich nach dem Abkühlen mit Chlf. in geringem Überschuß, gießt dreimal nach je 2—3-tägigem Stehen vom Bodensatz ab erst durch Flanell u. dann durch Filtrierpapier, wobei man zuletzt vor dem Filtrieren 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, und dialysiert. — IV.—VII. Verfahren: Da die ersten 3 Verfahren unverhältnismäßig viel Zeit verbrauchen, modifizierten Vff. die Herst. der Lsgg. durch Verwendung höherer Tempp. (120 u. 140°); die dabei erhaltenen Lsgg. besaßen gelbliche Färbung. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. — VIII. Verfahren: Man erhitzt ein Gemenge von 10 g Tragantpulver, 90 ccm W. und 20 ccm n. HCl unter häufigem Umschütteln 6 Stunden auf dem Wasserbade, filtriert erst durch Flanell, dann durch Glaswolle u. dialysiert. — IX. Verfahren: Man erhitzt 10 g Tragantpulver unter Umschütteln und mechanischem Rühren mit 1 l W. auf dem Wasserbade und filtriert mehrfach.

Weiter beschreiben Vff. die von ihnen benutzten Filtrationsmethoden, das Verhalten bei der Dialyse, das Verhalten gegen A., die Alterungserscheinungen. Die gelb gefärbten Lsgg. verlieren bei der Dialyse ihre Farbe, während die übrigen sich trübten; gelegentlich setzten sich kleine Kryställchen ab und an der Außenseite der Pergamentschläuche Schimmelpilze an. Durch A. wird das Kolloid gefällt und nach dem Auspressen mit reinen Tüchern leicht von k. W., nach dem Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 schwer von k. W., leicht von w. W. zu den ursprünglichen Systemen aufgenommen; doch müssen die Lsgg. meist noch einmal filtriert werden. Das Verhalten beim Erwärmen u. gegen Elektrolyse ($^1/_{10}$-n. HCl, NaOH, NaCl) entspricht im wesentlichen dem der kolloiden Lsgg. aus isländischem Moos. (Kolloid-Zeitschrift **18**. 141—52. Mai. [24/3.] Stuttgart. Lab. f. Elektrochem. u. Techn. Chem. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Ernst Rüst, *Diffusion von Metallen in festem Zustand.* Vf. erläutert die Bildung *oberflächlicher Metallegierungen bei dem Schoopschen Metallspritzverfahren.* (Die Naturwissenschaften **4**. 265—70. 19/5. Zürich.) GROSCHUFF.

Martin H. Fischer und **Marian O. Hooker**, *Über das Entstehen und Zergehen von Emulsionen.* Vff. untersuchten *Emulsionen von Baumwollsamenöl in Wasser.* Es besteht ein Unterschied in den Bedingungen für die Herstellung einer Emulsion und in den für die Erhaltung derselben nach ihrer Herst. In reinem W. werden höchstens 1%ig. beständige Emulsionen erhalten. Für höher konz. Emulsionen muß das Öl statt in W. in einem hydratisierten (hydrophilen) Kolloid, z. B. Akaziengummi, Blutalbumin, Eiklar, Eidotter, Casein, Aleuron, Gelatine, Agar-Agar, Stärke, Dextrin, dextriniserte Stärke, Seife, konz. Rohrzuckerlsgg., Glycerin (die 5 ersten wirken am besten). Das Öl kann nicht in einem hydratisierten Kolloid verteilt werden, bevor nicht dessen Wassergehalt eine bestimmte untere Grenze überschritten hat. Ebenso kann keine beständige Emulgierung erhalten werden, wenn der Wassergehalt des hydratisierten Kolloids eine gewisse obere Grenze überschreitet. Mit steigendem Ölzusatz nimmt die Viscosität stark zu; es können auf diese Weise Mischungen hergestellt werden, die Eigenschaften fester Körper zeigen (z. B. Emulsion von Öl in Seifenlsg.).

Durch die Einführung von Bedingungen, welche denen, die die Stabilisierung bewirken, entgegengesetzt sind, wird im allgemeinen der Emulsionszustand aufgehoben; d. h. wenn das kolloide Dispersionsmittel so weit verd. wird, daß es das dargebotene W. nicht mehr als Hydrat halten kann, oder durch äußere Bedingungen, oder durch Zusatz fremder Substanzen so beeinflußt wird, daß die ursprüngliche Wasserbindungsfähigkeit genügend vermindert (dehydratisiert) wird. (Kolloid-Zeitschrift **18**. 129—41. Mai [17/3.] Cincinnati, U. S. A. Joseph Eichberg-Lab. für Physiol. der Univ.) Groschuff.

Ed. Sarasin und **Th. Tommasina**, *Studium des Voltaeffekts mit Hilfe der induzierten Radioaktivität: Konstatierung zweier neuer Tatsachen.* Bei Elektroden, die durch Emanation und induzierte Radioaktivität enthaltende Luft voneinander getrennt sind, wie auch bei sich direkt berührenden Elektroden, die aber zugleich in Berührung mit radioaktiven Substanzen sind, entsteht unter Einfluß einer elektrostatischen Ladung stets ein Strom. Die Beobachtungen sprechen für die chemische Theorie des Voltaeffekts. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 291—94. 21/2.) Byk.

Walter Rickenbacher, *Leitfähigkeitsmessungen in Seifenlamellen.* Vf. hat 12 Seifenlamellen untersucht, die systematisch nach dem Einfluß des Kaliumnitrat- und Glycerinzusatzes und nach der Konzentration des Natriumoleatgehaltes klassifiziert waren. Bei allen Seifenlamellen findet sich in den dünnsten Schichtdicken des farbigen Blattes eine charakteristische Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit. Nach dem Gibbsschen Theorem läßt sich die Zunahme durch Stoffanreicherung an der Oberfläche erklären. Zunehmende Konzentration der Lösungsstoffe vermindert die Leitfähigkeitszunahme, entsprechend dem aus der Gibbsschen Theorie abgeleiteten Integralgesetz $\sigma - \sigma_0 = a \cdot \ln c$, worin σ die Oberflächenspannung, c die Konzentration der Volumflüssigkeit, a eine Konstante. Das eigentümliche Verh. der Leitfähigkeitswerte im „farbigen Blatt“ erklärt sich nach dem Gibbsschen Theorem durch die nur teilweise Entw. der Oberflächenhaut. Im „schwarzen Fleck“ (Interferenzfleck in weißem Licht) besteht keine Leitfähigkeitszunahme. Die Unstetigkeitsmerkmale an der Grenzlinie des farbigen und schwarzen Blattes können durch Konzentrationsunterschiede gedeutet werden. Die Schichtdicke des schwarzen Fleckes hängt von chemischen Zusätzen ab. Die geringste Schichtdicke des ersten Schwarz beträgt 12 $\mu\mu$, die Schichtdicke des zweiten 7,3 $\mu\mu$. (Kolloidchem. Beih. **8**. 139—70. 15/4. [12/2.] Zeglingen, Baselland.) Groschuff.

A. March, *Zur Elektronentheorie der Metalle.* (Vgl. W. WIEN, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1913**. 184; C. **1913**. I. 1171.) Vf. benutzt die Quantentheorie dazu, um die Zahl der freien Elektronen in Metallen mit den Eigenschwingungszahlen der Atome in Beziehung zu bringen. Ist ν_m die Maximalzahl der Schwingungszahl, die sich aus den elastischen Konstanten des Metalles berechnen läßt, so soll die Zahl der freien Elektronen mit wachsendem ν_m abnehmen. Ändern sich die Eigenschwingungszahlen der Metallatome, sei es durch Einwirkung der Atome eines anderen Metalls (im Falle fester Lsgg.) oder durch gewaltsame Annäherung der Atome aneinander (Einwirkung durch Druck), so müssen sich auch alle Erscheinungen ändern, die mit der Zahl der freien Elektronen in Zusammenhang stehen. Vf. wendet seine Theorie auf den Fall der Abhängigkeit des Leitvermögens der Legierungen von ihrer Zus. an. Sind deren Komponenten in festem Zustand ineinander unlöslich, so ist die Abhängigkeit angenähert eine lineare. Sind sie dagegen ineinander l., so liegen die beobachteten Werte beträchtlich unterhalb derjenigen, die nach der Mischungsregel zu erwarten wären. Vf. erklärt diese Tatsachen dadurch, daß die B. fester Metallegg. von einer Änderung der elastischen Eigenschaften im Sinne einer Vergrößerung der Schwingungszahl ν_m begleitet ist. Durch Vergrößerung der ν wird die Zahl der Energieelemente und damit auch die der freien Elektronen herabgesetzt. Da die ν_m nicht direkt in den Legierungen zu bestimmen sind, so verfolgt Vf. die mit diesen Werten gleichzeitig zunehmenden Werte der Härte. Die Härte soll nach der Theorie somit bei festen Lsgg. beim Minimum der Leitfähigkeit ein Maximum besitzen, was sich bei Gemischen von *Au* mit *Ag* und von *Au* mit *Cu* bestätigt. (Ann. der Physik [4] **49**. 170—24. 5/5. [25/2.].) BYK.

Cecil H. Lander, *Oberflächenreibung: Versuche mit Dampf und Wasser in Röhren.* Die Verss. des Vfs. bestätigten die Gültigkeit der REYNOLDSschen Form des RAYLEIGHschen Gesetzes; ihr Geltungsbereich erstreckt sich auch über den Fall gesättigter Dämpfe. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **92**. 337—53. 1/4. 1916. [3/12. 1915].) BUGGE.

L. Kilchling, *Gesetzmäßigkeiten in Bandenspektren.* Zur Berechnung der Schwingungszahl ν werden Formeln aufgestellt und am Bandenspektrum des Cyans, einer grünen Kohlenbande und des Jods geprüft. Am besten paßt die Serienfunktion mit der Reihenentw. $\nu = a \pm b\,m^2 \mp c\,m^4 \pm d\,m^6 \mp e\,m^8 \pm \ldots$, in der m die Reihe der ganzen Zahlen, a, b, c, d, e positive Konstanten bedeuten. Die Serienfunktion ist also eine gerade Funktion. In ihrer Reihenentw. wechseln die Zeichen ab. Den Bandenserienlinien und den Kantenserien liegt das gleiche Gesetz zugrunde. Im Absorptionsbandenspektrum des Joddampfes haben alle Kantenserien eine Kante $\lambda = 5992{,}3$ gemeinsam. Sie trägt in allen Kantenserien die Ordnungszahl $m = 56$. Die Köpfe der Kantenserien des Joddampfes liegen in dem Gebiet maximaler selektiver Absorption, der erste Kopf angenähert im Maximum, und folgen in konstanten Abständen aufeinander. Die Kantenserien des Joddampfes zeigen wellenförmigen Intensitätsverlauf, und zwar einer gedämpften Welle entsprechend. Die Intensitätsmaxima sind von Serie zu Serie um etwa 10 Kanten verschoben. In den Bandenserienlinien von N_2, Cyan und anderen liegen mehrere Intensitätsmaxima verschiedener Stärke vor. Der ganze Intensitätsverlauf in den Bandenserien kann durch eine gedämpfte Welle dargestellt werden. Man kann sich die verschiedenen Kantenserien eines Bandenspektrums aus einer Grundserie entstanden denken, durch Parallelverschiebung, verbunden mit einer Verschiebung in sich. Auf Grund des RUTHERFORDschen Atommodells wird eine Formel für die Schwingungszahl abgeleitet, die wenigstens angenähert das ganze

Seriensystem der Bandenspektren darstellt. Die Bandenserienlinien werden nach dieser theoretischen Auffassung von je einem Elektronenring ausgestrahlt. Es sind in einer Kantenserie ebensoviel Kanten, bezw. Banden vorhanden, als verschieden geladene Elektronenringe im Atom möglich sind. Am RUTHERFORDschen Atommodell wird auch der Intensitätsverlauf in den Bandenserienlinien und in den Kantenserien gedeutet. Aus der Lage der Intensitätsmaxima in der Serie läßt sich auf die Zahl der Elektronen im Elektronenring schließen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **15**. 293—313. Februar. 317—40. März. 341—60. Mai. Freiburg i. B. Mathem.-Physik. Inst.) BYK.

Thomas R. Merton, *Über die Struktur verbreiterter Spektrallinien.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **91**. 421; C. **1915**. II. 578, sowie Lord RAYLEIGH, Philos. Magazine [6] **29**. 274; C. **1915**. I. 822.) Vf. untersuchte das Breiterwerden von *Spektrallinien* bei der Einw. kondensierter Entladungen auf *Helium* und *Wasserstoff* bei Drucken von etwa 1 mm mittels des Interferometers von FABRY und PEROT. Während bei nichtkondensierten Entladungen der Grenzwert der Interferenzordnung N für verschiedene Linien desselben Elements konstant ist, ist dies bei kondensierten Entladungen nicht mehr der Fall. Für eine gegebene Serie wird N kleiner in dem Maße, wie die Serienzahl der Linie wächst, d. h. die brechbareren Linien erfahren die stärkste Verbreiterung. Verschiedene Serien werden in verschiedenem Grade beeinflußt. Der Betrag der Verbreiterung nimmt mit abnehmendem Druck ebenfalls ab. Die Ursachen der Verbreiterung werden erörtert; es wird gezeigt, daß die Verbreiterung nicht auf das elektrische Feld der Vakuumröhre zurückzuführen ist, sondern daß sie eher, wie schon STARK vermutete, durch das elektrische Feld der Nachbaratome hervorgerufen wird. Zugunsten dieser Auffassung spricht auch das Resultat einer Unters. der Verteilung der Lichtintensität der in Betracht kommenden Spektrallinien. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **92**. 322—28. 1/4. 1916. [7/12. 1915.] London. Univ. King's Coll.) BUGGE.

W. Mandersloot, *Das Emissionsspektrum zweiatomiger Verbindungsgase im ferneren Ultrarot.* Auf Grund der klassischen Theorie wird angenommen, daß das Äquipartitionsgesetz der Energie für die Translation und Rotation von Gasmolekülen gilt. Das Spektrum der rotierenden Dipole wird abgeleitet, und es wird gezeigt, daß die Translation hierauf keinen merklichen Einfluß hat. Danach wird das Emissionsmaximum, sowie ein Verschiebungsgesetz für Gase angegeben und eine Beziehung festgestellt zwischen dem näheren und ferneren Ultrarot. (Ann. der Physik [4] **49**. 725—30. 5/5. [9/3.] Delft. Lab. f. Physik u. Elektrotechnik.) BYK.

H. von Jüptner, *Betrachtungen über die spezifische Wärme fester Körper.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 105; C. **1914**. I. 1147.) Vf. sucht aus unseren mechanischen Vorstellungen heraus eine Begründung der in der letzten Mitteilung angegebenen Gleichungen. Es wird dabei die Annahme gemacht, daß in dem festen Körper keine Atome mit Schwingungsenergien vorkommen dürfen, die ihren Übertritt in den Gasraum gestatten würden. (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 161—64. 1/5. Dezember 1915. Wien. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

Anorganische Chemie.

F. Sommer und **H. Pincas**, *Bemerkung zu der Abhandlung über den Reaktionsmechanismus der Azoimidsynthese aus Hydrazin und salpetriger Säure.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 259; C. **1916**. I. 541.) Vff. bemerken, daß die allgemeine

Rk. der prim. Hydrazine: $R{\cdot}NH{\cdot}NH_2 + HNO_2 = R{\cdot}N(NO)NH_2 + H_2O$ zuerst von FISCHER beschrieben worden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1147. 20/5. [20/4.] Berlin N.) SCHÖNFELD.

John A. Gann, *Über die Koagulationsgeschwindigkeit des $Al(OH)_3$-Sols.* (Vgl. FREUNDLICH und GANN, Internat. Ztschr. f. Biol. **2**. 1; C. **1915**. II. 4.) Vf. bestimmte die *Adsorption von Salicylat-, Pikrat-, Oxalat-, Ferricyan- und Ferrocyanion durch $Al(OH)_3$-Sol.* In allen Fällen galt die Adsorptionsisotherme $a = \alpha c^{1/n}$, wo a die von 1 g Adsorbens adsorbierte Menge, c die Gleichgewichtskonzentration in der Lsg., α u. n Konstanten bedeuten. $1/n$ war immer ziemlich klein (etwa 0,2). Salicylat-, Oxalat- u. Ferricyanion wurden, in Moll. gerechnet, nahezu gleichstark adsorbiert, Ferrocyanion stärker, Pikration schwächer.

Nach der Durchflußmethode wurde an der Zunahme der Zähigkeit ferner die *Koagulationsgeschwindigkeit von $Al(OH)_3$-Sol* durch NaCl, KCl, NH_4Cl, KBr, KJ, KCNS, Kaliumbenzoat, -salicylat, -oxalat, K_2SO_4, K_2CrO_4, $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6$, Natriumpikrat, -citrat gemessen. Bei einwertigen Anionen (mit Ausnahme von Pikrat) wurde unabhängig von der Koagulatorkonzentration die gleiche Endzähigkeit (entsprechend einer vollständigen Koagulation) erreicht. Bei diesen war der zeitliche Verlauf autokatalytisch und ließ sich weitgehend durch die Gleichung $dx/dt = k_1 (1 + b_1 x)(1-x)$, integriert $k_1 = \frac{1}{t(1+b_1)} \ln \frac{1+b_1 x}{1-x}$ darstellen (x Zunahme der Zähigkeit, Gesamtzunahme $= 1$; k_1 und b_1 Konstanten. Dieser zeitliche Verlauf ist besonders bei kleineren $Al(OH)_3$-Gehalten deutlich (unter 1,5 g/l). Bei größeren verschiebt sich der Wendepunkt anscheinend mehr an den Anfang der Koagulationsgeschwindigkeitskurve und ist zunehmend schwerer zu erkennen. Der zeitliche Verlauf läßt sich dann vielfach für größere Zähigkeitszunahmen durch eine Gleichung zweiter Ordnung:

$$\frac{dx}{dt} = k''(1-x)^2, \text{ integriert } k'' = \frac{1}{k} \frac{x}{1-x}$$

wiedergeben. Die Konstante k_1, bezw. k'' hängt bei den einwertigen Anionen nur wenig vom $Al(OH)_3$-Gehalt ab, und zwar nimmt sie wohl etwas mit ihm zu. Die Konstante b_1 ist weitgehend unabhängig von der Koagulatorkonzentration, sowie von der Natur des Koagulators; ihr Wert beträgt etwa 3. Die Konstante k_1 nimmt außerordentlich stark mit der Koagulatorkonzentration zu; es gilt die Beziehung $k_1 = \varkappa c^p$, in der $\varkappa$ u. p Konstanten sind (p meist etwa $= 5$). Aus dem autokatalytischen Verlauf der Koagulation läßt sich folgern, daß vor allem koagulierte Teilchen sich mit nicht koagulierten zusammenlagern, weniger nicht koagulierte untereinander.

Bei den mehrwertigen Anionen und dem Pikration wird bei verschiedener Koagulatorkonzentration nicht derselbe Endwert der Zähigkeit erreicht, sondern die Endzähigkeit nimmt mit der Konzentration beträchtlich zu. Auch der Wendepunkt ist meist verwischt u. der Verlauf eher zweiter Ordnung. Bei verschiedener Koagulatorkonzentration sind anscheinend nicht mehr Teilchen gleicher Art vorhanden. Die Zunahme der Geschwindigkeit mit der Koagulatorkonzentration ist hier ebenfalls sehr groß. — Wird $Al(OH)_3$-Sol mit einer sehr verd. Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ koaguliert, so tritt auf Zusatz von $FeCl_3$ die Berlinerblaufärbung erst nach längerer Zeit (15 Minuten und mehr) allmählich auf. Macht man dagegen denselben Vers. mit Salicylation, so tritt die Violettfärbung mit $FeCl_3$ ebenso glatt ein wie in einer Lsg., die kein $Al(OH)_3$ enthält.

Gemäß dem starken Anstieg der Koagulationsgeschwindigkeit mit der Koagulatorkonzentration gibt es für jeden Koagulator nur ein enges Konzentrationsgebiet,

in welchem die Geschwindigkeit meßbar ist. Man kann für jeden Koagulator einen Schwellenwert angeben, unterhalb welchem die Koagulation so gut wie nicht zu verfolgen ist. Zum Vergleich eignet sich besser der *Fällungswert:* bei einwertigen Anionen diejenige Konzentration, bei der die Konstante k_1 einen bestimmten Zahlenwert hat (Vf. wählte 0,01); für die mehrwertigen Anionen (und Pikration) kann man mit genügender Sicherheit die mittlere Konzentration in dem meßbaren Konzentrationsbereich als Fällungswert zum Vergleich heranziehen. Für die Fällungswerte gelten die bekannten Regelmäßigkeiten: da das $Al(OH)_3$-Sol positiv ist, kommt es vor allem auf die Anionen an; maßgebend ist ihre Wertigkeit, organische Natur usw. Die Theorie von FREUNDLICH wird gut bestätigt: die Fällungswerte sind diejenigen Koagulatorkonzentrationen, denen äquivalente Mengen des adsorbierten Anions zugehören.

Die nach der Durchflußmethode gemessene *Zähigkeit* der reinen $Al(OH)_3$-Sole wächst übereinstimmend mit der Theorie von EINSTEIN u. HATSCHEK geradlinig mit dem $Al(OH)_3$-Gehalt. Die der koagulierten Sole nimmt dagegen sehr viel stärker mit steigendem $Al(OH)_3$-Gehalt zu; es gilt die Beziehung $\Delta \eta_\infty = \gamma \cdot \chi^s$, wo $\Delta \eta_\infty$ die Zähigkeitszunahme des koagulierten Sols gegenüber dem unkoagulierten, χ der $Al(OH)_3$-Gehalt, γ und s Konstanten sind. — Die nach der Dämpfungsmethode gemessenen Zähigkeiten stimmten bei reinen Solen mit den nach der Durchflußmethode ermittelten genügend überein; bei den koagulierten waren die nach der Dämpfungsmethode erhaltenen Werte um ein Vielfaches größer als die nach der Durchflußmethode bestimmten. Es läßt sich dies erklären auf Grund der Theorie von HATSCHEK über die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Schergeschwindigkeit. — Der zeitliche Verlauf der Koagulation von Kaliumsalicylat, nach beiden Methoden bestimmt, ist autokatalytisch; aber die Koagulationsgeschwindigkeitskurven decken sich nicht. (Kolloidchem. Beih. **8**. 63—138. 15/4. [1/1.] Braunschweig. Physik.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

V. Kohlschütter und **A. Frey**, *Über die Kolloidisierung des festen Thoriumoxyds.* Während ThO_2, das durch Glühen von Nitrat, Sulfat, Hydroxyd usw. entsteht, von SS. nicht angegriffen wird, bildet sich, wie schon lange bekannt ist, bei der Zers. von Thoriumoxalat ein Oxyd, welches durch Behandeln mit verd. SS. „wasserlöslich" wird, d. h. zu kolloidaler Zerteilung kommt. Dieses Prod. stellt somit eine besondere „Bildungsform" dar, insofern es durch seine Bildungsreaktion spezifische Eigenschaften erhält. Der Zusammenhang seiner Besonderheit mit der Bildungsreaktion auf der einen, der Kolloidisierungsvorgang des festen Oxyds auf der anderen Seite bilden, unter dem Gesichtspunkte eines verallgemeinerungsfähigen Beispiels, den Gegenstand der vorliegenden Unters. Bedingung für die Gewinnung eines vollständig kolloidisierbaren Oxyds ist, daß das Oxalat bei höchstens 700° zersetzt wird, und das Prod. auch schon Tempp. von etwa 500° nicht längere Zeit ausgesetzt bleibt. Das so erhaltene sehr lockere, wasserfreie Oxyd adsorbiert leicht geringe Mengen CO_2, H_2O-Dampf u. a. und verliert dadurch seine Kolloidisierbarkeit, läßt sich aber durch kurzes Erhitzen wieder regenerieren. Kolloidisierung erfolgt durch SS., wie HNO_3, HCl, HJ, H_2SO_4 und gewisse leicht hydrolysierbare Salze derselben. Temperaturerhöhung befördert den Vorgang; konz. Lsgg. wirken stärker als verd. Um eine gegebene Menge festen Oxyds zu kolloidisieren, bedarf es einer bestimmten geringsten Menge S.; das notwendige minimale Verhältnis S. zu Oxyd verschiebt sich nach oben mit abnehmender Konz. der S. und ebenso auch mit zunehmender absol. Menge des angewendeten Oxyds. Die in einer kolloidisierenden Fl. sich vollziehende Zerteilung des Oxyds ist mit einer Volumverringerung des Systems verbunden, die ihren Grund jedoch wahrscheinlich nur in der äußerst feinporigen Struktur der festen M. hat. Leitfähigkeit und Titer

der S. nehmen während des Prozesses ab; in der Lsg. ist das Auftreten von Thoriumsalz analytisch nachweisbar, Auflösung und Kolloidisierung gehen aber einander nicht parallel, so daß „Anätzung", d. h. Verringerung der Teilchengröße durch chemische Abtragung, nicht der ausschlaggebende Grund für die Kolloidbildung sein kann. Die aus festem ThO_2 bereiteten Sole sind milchig trüb, opaliesieren selbst bei größter Verd. und sind empfindlich gegen den Zusatz von Elektrolyten. Nach Aussehen und Verhalten unterscheiden sie sich von Solen mit gleichem Gehalt an S. und Oxyd, die durch Peptisation von frisch gefälltem $Th(OH)_4$ in verd. HCl gewonnen wurden. Die Viscosität des Lösungsmittels ist durch Aufnahme der kolloiden Substanz nur wenig erhöht; die Teilchen sind positiv geladen; die Sole selbst verändern sich nur sehr wenig in langer Zeit und sind recht beständig gegen Temperatureinflüsse. Durch Eindunsten werden feste Gele erhalten, die sich in W. spontan zerteilen, und hohe Tempp. vertragen, ohne ihre Löslichkeit zu verlieren. Man wird den Tatsachen gerecht, wenn man annimmt, daß die Kolloidisierung dadurch zustande kommt, daß die S. mit Oberflächenmolekülen der Teilchen des festen Oxyds reagiert und dadurch Ionen, wie etwa $Th^{''''}$ oder $ThO^{''}$, entstehen, die direkt oder indirekt ein Bestandteil der Teilchen werden und damit diesen die für den Solzustand nötigen Ladungen liefern. Das kolloide ThO_2 ist dann eine Stufe auf dem Wege vom festen Oxyd zur gelösten chemischen Verb. Der äußerst feine Verteilungszustand des festen Oxyds, der die Voraussetzung zur Kolloidisierung ist, wird durch die besonderen Bildungsbedingungen geschaffen. Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 145—61. 1/5. [November 1915.] Bern und Dinant [Belgien].) Byk.

Edgar Newbery und **John Norman Pring**, *Die Reduktion von Metalloxyden mit Wasserstoff bei hohen Drucken.* Metalloxyde wurden in trocknem H_2 unter Drucken bis zu 150 Atmosphären auf 2500° erhitzt, wobei der Wasserdampf großenteils durch metallisches Na absorbiert wurde. Folgende Oxyde wurden zu Metallen reduziert:

Cr_2O_3 zu Cr MnO_2 zu Mn.

Folgende Oxyde wurden zu niederen Oxyden reduziert:

V_2O_5 zu VO. Nb_2O_5 zu NbO. U_3O_8 zu UO_2. TiO_2 zu TiO. CeO_2 zu Ce_2O_3.

Folgende Oxyde blieben unverändert: Al_2O_3, MgO, ZrO_2, Y_2O_3, ThO_2. Die gewonnenen Metalle, Cr und Mn, sind wahrscheinlich reiner, als bei der Darst. nach bisher gebräuchlichen Methoden. Diese Vermutung wird durch die große Schärfe ihres F. unterstützt, die bei auf anderem Wege hergestellten Proben nicht beobachtet werden konnte. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **92**. 276—85. 1/3. 1916. [29/10. 1915.].) Byk.

L. Marino und **R. Becarelli**, *Untersuchungen über die Subhalogenide einiger Elemente.* III. *Über das sogenannte Subbromid des Wismuts.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **24**. II. 625; C. **1916**. I. 1129). Vff. bringen experimentelle Einzelheiten zur thermischen Analyse des genannten Systems, deren Resultate schon in der vorigen Mitteilung angegeben wurden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 105—11. 16/1. Pisa, Univ.-Inst. f. allgem. Chemie.) Byk.

L. Marino und **R. Becarelli**, *Untersuchungen über die Subhalogenide einiger Elemente.* IV. *Über das sogenannte Subbromid des Wismuts.* (Vgl. vorst. Ref.) Aus ihren Verss. ziehen Vff. die folgenden Schlüsse. Beim Schmelzen von $BiBr_3$ und Bi erhält man keine definierte Verb., sondern längs eines Konzentrationsintervalls eine Reihe von Mischkrystallen (α). Diese erleiden zwei Umwandlungen. Sie gehen nacheinander in zwei verschiedenen Formen, (β) und (γ), unter beträchtlicher

Wärmeentw. über. Der F. der zweiten (γ) Form liegt immer oberhalb derjenigen der Komponenten Bi und $BiBr_3$. Aus diesen Krystallen (γ) erhält man nach vollständiger Schmelzung beim Abkühlen wieder Krystalle (α) anderer Zus. neben zwei fl. Schichten. Bei 153° gibt $BiBr_3$ eine Umwandlung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 171—77. 6/2.) Byk.

L. Marino und **R. Becarelli**, *Untersuchungen über die Subhalogenide einiger Elemente. V. Über das sogenannte Subchlorid des Wismuts.* (Vgl. vorstst. Reff.) Beim Zusammenschmelzen von $BiCl_3$, wobei sorgfältig jede Spur von Feuchtigkeit ausgeschlossen werden muß, bilden sich zwei Schichten, die analysiert werden. Die Abkühlungskurven der verschiedenen Gemische werden aufgenommen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 221—27. 20/2.) Byk.

L. Marino und **R. Becarelli**, *Untersuchungen über die Subhalogenide einiger Elemente. VI. Über das sogenannte Subchlorid des Wismuts.* (Vgl. vorstst. Reff.) Die Deutung der Verss. am Wismutchlorid ist die gleiche wie beim Bromid, nur daß die Krystallform γ wegfällt, und daß demgemäß sich aus der Form (β) beim Abkühlen wieder die Krystalle (α) bilden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 326—31. 5/3.) Byk.

Organische Chemie.

T. Thunberg, *Über die vitale Dehydrierung der Bernsteinsäure bei Abwesenheit von Sauerstoff.* Nach Battelli und Stern (Biochem. Ztschr. **30**. 172; C. **1911**. I. 671) wird Bernsteinsäure durch tierische Organe reduziert, wobei nach Einbeck (Ztschr. f. physiol. Ch. **90**. 301; C. **1914**. I. 1963) Fumarsäure entsteht. Es scheint sich dabei im Sinne Wielands (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3327; C. **1913**. II. 2085) um eine Dehydrierung zu handeln, die auch ohne eigentliche Oxydation bei Ggw. eines geeigneten Acceptors für H_2 verläuft. Ausgewaschene Muskulatur wurde mit Methylenblaulsg. und bernsteinsaurem K nach Entfernung des O_2 durch Evakuieren bei 40° geschüttelt. Die Lsg. entfärbt sich, während sie in einem gleichen Vers. ohne Bernsteinsäure keine Veränderung zeigt. Statt des von Battelli und Stern für das bei dem Vorgang wirksame Ferment gewählten Namens „Succinoxydon“ wäre danach die Bezeichnung „Succinodehydrase“ zu empfehlen. Eigentümlich ist, daß KCN, das in allergrößter Verdünnung die vitale Oxydation der Bernsteinsäure vollständig hindert, die Entfärbung des Methylenblaus bei obiger Versuchsanordnung nicht verhindert. (Zentralblatt f. Physiol. **31**. 91—93. 7/4. [23/2.] Lund. Physiolog. Inst. d. Univ.) Spiegel.

J. v. Braun, *Zur Kenntnis der sterischen Hinderung bei tertiären aromatischen Aminen. II.* (Vgl. v. Braun, Kruber, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3470; C. **1913**. II. 2115). Verbb. vom Typus des Dimethyl-o-toluidins zeichnen sich durch die Trägheit, mit der Additionen am Stickstoff verlaufen, und durch die Unbeweglichkeit des zum Stickstoff p-ständigen Wasserstoffatoms aus, die sie an der Umsetzung mit salpetriger S. und den meisten Diazoverbb. hindert. Auch gegen Formaldehyd sind die p-ständigen Wasserstoffatome recht widerständig; diese Rk. kann aber durch längere Versuchsdauer und höhere Temp. erzwungen, und ihr Betrag in seiner Abhängigkeit von dem zum Stickstoff o-ständigen Substituenten gemessen werden. Er ist sehr verschieden, wie die in Tabelle I. enthaltenen prozentuellen Mengen zeigen, die bei 100-stünd. Einw. von 10 Mol. Formaldehyd bei Wasserbadtemp. auf die genannten Dimethylaniline gebildet werden.

Tabelle I.

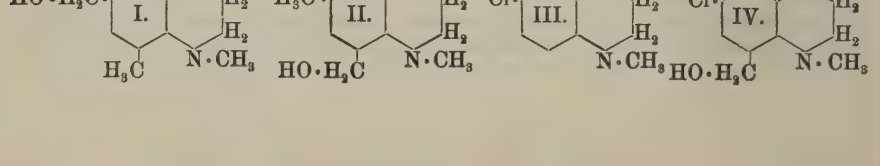
	Einw. von CH_2O	Malachitgrünreaktion	Addition von CH_3J	Oxydation von $CH_2 \cdot OH$
Dimethyl-o-toluidin . . .	6%	negativ	7,6%	5%
Dimethyl-o-chloranilin . .	36 „	negativ	15,6 „	16 „
Dimethyl-o-bromanilin . .	45 „	spurenweise	16 „	36 „
Dimethyl-o-anisidin . . .	60 „	deutlich	∞	>36 „

Qualitativ stimmt mit diesem Resultat auch die Kondensation mit Benzaldehyd überein, bei der eine Isolierung der in minimaler Menge entstehenden Prodd. nicht möglich ist, die sich aber in der Weise verfolgen läßt, daß bei einem gleich langen Erwärmen gleicher Mengen der vier Basen mit Benzaldehyd und $ZnCl_2$ und Oxydation mit der gleichen Menge Chloranil die Intensität der entstehenden Malachitgrünfärbung verglichen wird; sie nimmt in demselben Sinne wie die mit Formaldehyd umgesetzten Mengen zu. Eine Zunahme in demselben Sinne weisen ferner die Addition am Stickstoff, die durch Best. der bei 120-stünd. Einw. gleicher Mengen CH_3J bei Zimmertemp. gebildeten Jodmethylate gemessen wird, und die Oxydation der durch Formaldehyd in p-Stellung zum N eingeführten $CH_2 \cdot OH$-Gruppe zu Carboxyl auf. Der ähnliche Verlauf der Anlagerung von CH_3J und der Einführung von $CH_2 \cdot OH$ macht es wahrscheinlich, daß auch die Einw. von Formaldehyd bei tertiären aromatischen Basen primär am Stickstoff einsetzt. Das Kairolin schließt sich hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit seines zum Stickstoff p-ständigen Wasserstoffatoms dem Dimethylanilin an (vgl. dazu v. Braun, Aust, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 501; C. **1916**. I. 707). Hiernach müßte die cyclische Bindung der Trimethylenkette sehr viel schwächer sterisch hindernd wirken, als ein freischwebender o-Substituent, es müßten also das o- u. p-methylierte Kairolin sich in ihrem Verhalten nicht dem 2-Dimethylaminoxylol (1,3) und 4-Dimethylaminoxylol (1,3), sondern dem Dimethyl-o-toluidin und Dimethyl-p-toluidin nähern. Tatsächlich liegen die Verhältnisse aber ganz anders. Wie Tabelle II. zeigt, hat die Einführung des hydrierten Chinolinringes eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Stickstoffatoms und des dazu p- resp. o-ständigen Wasserstoffatoms zur Folge, so daß o-Methylkairolin noch reaktionsfähiger, als Dimethyl-o-toluidin, p-Methylkairolin viel reaktionsfähiger, als Dimethyl-p-toluidin ist; ähnliche Verhältnisse zeigen sich beim Vergleich von p-Chlorkairolin und p-Chlordimethylanilin.

Tabelle II.

	Addition von CH_3J	Einw. von CH_2O	Malachitgrünreaktion
o-Methylkairolin	21 %	40%	deutlich
Dimethyl-o-toluidin	7,6 „	6 „	negativ
p-Methylkairolin	—	100 „	sehr deutlich
Dimethyl-p-toluidin	—	45 „	negativ

Es kann zurzeit keine Erklärung gegeben werden, worauf dieser Einfluß der cyclischen Bindung eines am N gebundenen Alkyls zurückzuführen ist. Jedenfalls ist die von Bamberger betonte völlige Analogie eines tertiären hydrierten Chinolins u. eines tertiären offenen aromatischen Amins bis zum gewissen Grade hinfällig.



4-Dimethylamino-5-brombenzylalkohol, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot OH$. Aus o-Bromdimethylanilin, Formaldehyd und HCl neben der entsprechenden Carbonsäure, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. Gelbe Fl., Kp. 190—192°. — *$PtCl_4$-Salz.* Gelbe Krystalle, F. 160°. — *Pikrat*, $C_{15}H_{15}O_8N_4Br$. Krystalle aus A., F. 170°. — Zur Darst. des *Dimethyl-o-anisidins*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$, wird o-Anisidin durch Behandeln mit etwas mehr als 2 Mol. NaOH u. 3 Mol. CH_3J in das *quartäre Jodid*, $J \cdot N(CH_3)_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (Krystalle aus W., F. 242°), übergeführt, dieses mit Ag_2O behandelt u. destilliert. — *4-Dimethylamino-5-methoxybenzylalkohol*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. Aus Dimethyl-o-anisidin, Formaldehyd und HCl. Gelbe Fl., $Kp._{17}$ 173—175°. — *Pikrat*, Rotgelbe Nadeln, F. 154°; wl. in A. — *$PtCl_4$-Salz.* In W. ll. — *Jodmethylat*, $C_{11}H_{18}O_2NJ$. F. 155—156°; zl. in A. — Wenn man die vier dem Dimethyl-o-toluidin, o-Chlor-, o-Bromanilin und o-Anisidin entsprechenden Alkohole mit der gleichen Gewichtsmenge konz. HCl u. der dreifachen Menge 38%ig. Formaldehydlsg. 8 Tage auf dem Wasserbade erwärmt, erhält man neben unveränderter Ausgangsbase die den *Benzylalkoholbasen entsprechenden Carbonsäuren*, die sich in Form ihrer Chlorhydrate isolieren lassen. Alle diese Chlorhydrate sind noch zerfließlicher, als die kürzlich von V. Braun (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 691; C. **1916**. I. 970) beschriebenen Verbb. mit einem zu $N(CH_3)$ o-ständigen Carboxyl, so daß sie nur in öligem Zustande gefaßt werden konnten. Die Chlorverb. gibt das goldgelbe *Pt-Salz* $C_{18}H_{22}O_4N_2Cl_6Pt$ vom F. 190°. — *Jodmethylat aus Dimethyl-o-toluidin.* F. 209°. — *Jodmethylat aus o-Chlordimethylanilin.* F. 152°. — *Jodmethylat aus o-Bromdimethylanilin.* F. 159°. — *Verb.* $C_{12}H_{17}ON$ (I.). Beim Erhitzen von o-Methylkairolin mit HCl und Formaldehyd. Gelbe Fl., $Kp._{20}$ 190—200°. — *Verb.* $C_{12}H_{17}ON$ (II.). Beim Erwärmen von p-Methylkairolin, konz. HCl u. Formaldehyd neben der entsprechenden S. Krystalle aus PAe., schm. bei 60° zu einer gelben Fl., $Kp._{16}$ 182—185°. — *Pt-Salz*, $C_{24}H_{36}O_2N_2Cl_6Pt$. Krystalle, F. 186°; wl. in W. — *Pikrat.* Krystalle, F. 107°. — *Jodmethylat*, $C_{13}H_{20}ONJ$. F. 157°; wl. in A. — *o-Carbonsäure des p-Methylkairolins. HCl-Salz.* Fest; sehr hygroskopisch. — *$PtCl_4$-Salz*, $C_{24}H_{34}O_4N_2Cl_6Pt$. Pulver, F. 211° (Zers.), kaum l. in W. — *p-Chlorkairolin* (III.). Bei der Reduktion des p-Chlorchinolinjodmethylats mittels Sn + HCl. Fl., $Kp._{15}$ 158—161°. — *$PtCl_4$-Salz.* Pulver, F. 175°; wird von h. W. zers. — *Pikrat.* Nadeln aus Ä., F. 125°. — *Jodmethylat.* F. 175°; wl. in k. A. — *Verb.* $C_{11}H_{14}ONCl$ (IV.). Aus p-Chlorkairolin, Formaldehyd u. HCl neben der entsprechenden Carbonsäure. Prismen aus PAe., F. 59°; $Kp._{18}$ 205—210°. — *$PtCl_4$-Salz*, $C_{22}H_{30}O_2N_2Cl_8Pt$. F. 190°, kaum l. in W. — *Pikrat*, $C_{17}H_{17}O_8N_4Cl$. Rote Nadeln aus A., F. 117°. — *Jodmethylat.* F. 160°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1101—10. 20/5. [11/4.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) Schmidt.

Karl Lederer, *Zur Kenntnis der m-Tolyltellurverbindungen.* (Vgl. Lederer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 334; C. **1915**. II. 556.) Das *Di-m-tolyltellurid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te$, entsteht bei der Einw. von m-Tolylmagnesiumbromid in absol. Ä. auf Tellurdibromid. Zur Reinigung wird es in das Dibromid übergeführt, u. letzteres mittels Methylmagnesiumjodid zum Tellurid reduziert. Schwach gelblich gefärbtes Öl, $Kp._{18}$ 205—206°. — *$HgCl_2$-Doppelsalz*, $C_{14}H_{14}TeHgCl_2 + 6C_2H_6O$. Nadeln aus A., sintert bei 110°, schm. zwischen 116 u. 117°. — *$HgBr_2$-Doppelsalz*, $C_{14}H_{14}TeHgBr_2$. Gelbes, rasch erstarrendes Öl aus A., erweicht bei 53° und wird allmählich ölig. — *HgJ_2-Doppelsalz*, $C_{14}H_{14}TeHgJ_2$. Rasch erstarrendes Öl aus A., wird beim Trocknen wachsweich. — *Di-m-tolyltelluroniumdichlorid*, $(C_7H_7)_2TeCl_2$. Beim Einleiten von Cl in eine äth. Lsg. des Tellurids. Krystalle aus Bzn. oder A., sintert von 128° an, schm. bei 131—132°, sll. in Bzl., CS_2, Chlf., CCl_4, wl. in Bzn., A., kaum l. in PAe. — *Di-m-tolyltelluroniumdibromid*, $C_{14}H_{14}TeBr_2$. Aus dem Tellurid in Ä. mittels Br. Nadeln oder Schuppen aus Chlf. + Bzn., sintert von 163° an,

schm. bei 165—166°; ll. in Bzl., Chlf., CS_2, CCl_4, wenig l. in A., swl. in Bzn., fast unl. in PAe. — *Di-m-tolyltelluroniumdijodid*, $C_{14}H_{14}TeJ_2$. Aus dem Tellurid und J in Ä. Goldorangefarbene Blättchen aus Chlf. + A., sintert bei 159°; F. 164° (Zers.); l. in Bzl., Chlf., CS_2, wl. in PAe., Bzn., A. — *Di-m-tolyltelluroniumoxyd*, $C_{14}H_{14}TeO$. Beim Erwärmen des Dibromids mit NH_3. Krystalle aus Bzl. oder Xylol; schm. nach dem Umkrystallisieren aus Bzl. bei 163—164° unter Sintern von 160° an, nach dem Umkrystallisieren aus Xylol bei 155—156° unter Sintern von 154° an, ll. in Bzl., Chlf. u. CS_2 beim Erwärmen; unl. in Bzl.; l. in W. mit alkal. Rk. — Beim Erwärmen des Dibromids mit NaOH auf dem Wasserbade entsteht eine in Wasser ll., in Bzl. unl. Substanz, vermutlich ein Salz des Dihydroxyds, $(C_7H_7)_2 \cdot Te(O \cdot Na)_2$. — *Di-m-tolylmethyltelluroniumjodid*, $(C_7H_7)_2Te(J) \cdot CH_3$. Aus dem Tellurid mittels CH_3J. Vierseitige Säulen aus Chlf. + Ä., F. 121—122° (Zers.), sll. in Chlf., unl. in Ä. — *Pikrat*, $C_{21}H_{19}O_7N_3Te + 5\,C_2H_6O$. Gelbe Nadeln aus A., sintert von 110° an, F. 114—115°. — *$PtCl_4$-Salz*, $C_{30}H_{39}Te_2PtCl_6$. Fleischfarbener Nd., unl. in W., swl. in h. A., sintert bei 152°; F. 154—155°. — *Basisches Salz*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te(OH) \cdot Cl$. Beim Kochen des Ditolyltelluroniumdichlorids mit W. Krystallpulver aus W.; schm. bei 87° zu einem dicken Öl, das allmählich dickflüssig wird, l. in W. mit neutraler Rk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1071 bis 1076. 20/5. [3/4.] Brüssel.) SCHMIDT.

Karl Lederer, *Zur Kenntnis der p-Anisyltellurverbindungen.* (Vgl. das vorhergehende Ref.) Das *Di p-anisyltellurid*, $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2Te$, wird bei der Einw. von p-Anisylmagnesiumbromid auf Tellurdibromid erhalten. Das Tellurid gibt mit Quecksilberhalogeniden Doppelsalze, verbindet sich mit Cl, Br und J zum Dichlorid, Dibromid und Jodid und liefert mit NaOH das entsprechende Oxyd. Diese Verbb. sind völlig verschieden von den von RUST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 2829; C. **98**. I. 124) und ROHRBÄCH (LIEBIGS Ann. **315**. 9; C. **1901**. I. 688) als p-Anisyltellurverbb. beschriebenen Körpern; in diesen haben keine p-Anisylverbb., sondern vermutlich Oxymethylenderivate vorgelegen, worauf der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2054; C. **1915**. II. 93) bereits hingewiesen hat. — *Di-p-anisyltellurid*, $C_{14}H_{14}O_2Te$. Aus p-Anisylmagnesiumbromid in absol. Ä. mittels $TeBr_2$ auf dem Wasserbade. Zur Reinigung führt man das Tellurid in das Dibromid über und reduziert das letztere mit Methylmagnesiumjodid wieder zum Tellurid. Blättchen aus verd. A., F. 56—57°; ll. in A., Bzl., Ä. — *$HgCl_2$-Doppelsalz*, $C_{14}H_{14}O_2TeHgCl_2$. Gelb, amorph, schm. gegen 90°; wl. in A. und Eg. — *$HgBr_2$-Doppelsalz*, $C_{14}H_{14}OTeBr_2$. Gelbes Krystallpulver (aus A.), F. 77—78°. — *HgJ_2-Doppelsalz*, $C_{14}H_{14}OTeJ_2$. Amorph, sintert gegen 55° und ist bei 63° zu einem dicken Öl geschmolzen. — *Di-p-anisyltelluroniumdichlorid*, $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeCl_2$. Vierseitige Säulen aus Bzl., sintert von 180°, schm. bei 183—184°; ll. in der Wärme in Bzl., Chlf., wl. in A., CS_2, CCl_4; fast unl. in Bzn., PAe. — *Di-p-anisyltelluroniumdibromid*, $C_{14}H_{14}O_2TeBr_2$. Krystalle aus Chlf. + Bzn., äußerst ll. in Chlf., sll. in Bzl., CCl_4, wl. in A., CS_2, fast unl. in PAe., Bzn., Methylalkohol. — *Di-p-anisyltelluroniumdijodid*, $C_{14}H_{14}O_2TeJ_2$. Dunkelrote, lanzettförmige Krystalle aus Bzl. + Bzn., sintert von 160°, schm. bei 166—167°; sll. in der Kälte in Chlf. und CS_2, in der Wärme in Bzl. und CCl_4, wl. in Ä., Bzn., A., fast unl. in PAe. — *Di-p-anisyltelluroniumoxyd*, $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2TeO$. Aus dem Dibromid mittels wss. NaOH auf dem Wasserbade. Nadeln aus Bzl., F. 190—191°; ll. in Chlf. und A., weniger l. in Bzl., CCl_4 und CS_2, wl. in Bzn. Verändert sich bei längerem Kochen mit Lösungsmitteln und bei Luftzutritt. Löst sich in W. mit alkal. Rk. — Das Dichlorid geht beim Kochen mit W. teilweise in das Oxyd über. — *Di-p-anisylmethyltelluroniumjodid*, $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2Te(CH_3) \cdot J$. Aus dem Tellurid mittels CH_3J. Krystallpulver; F. 108—109° (Zers.); sll. in Chlf., wl. in W. Scheidet sich aus

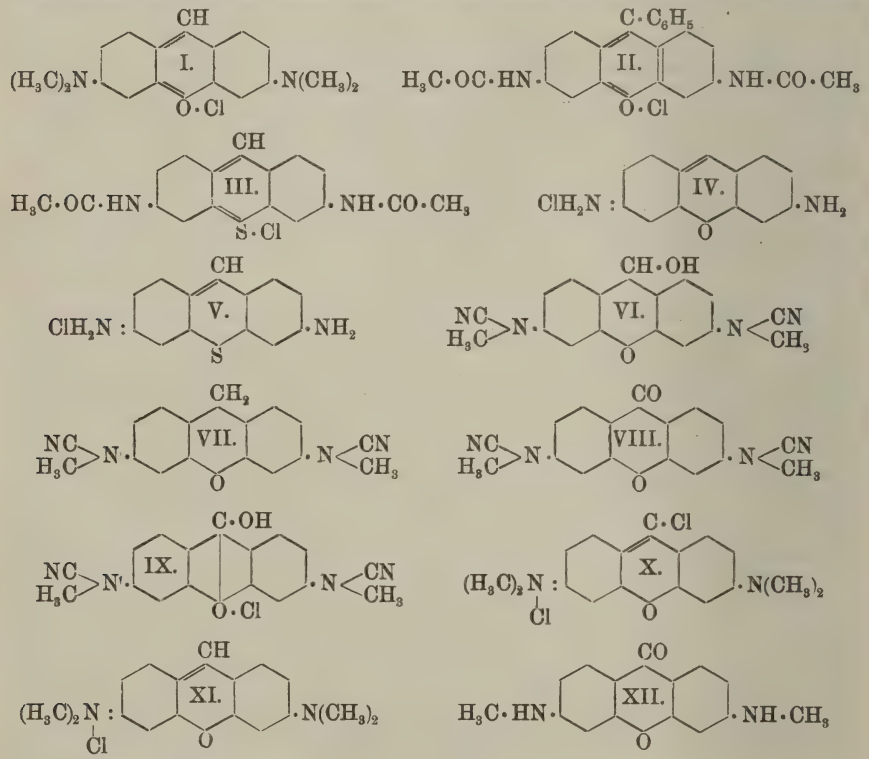
h. W. in glasiger Form aus u. zeigt dann einen zu tiefen F. — *Pikrat*, $C_{21}H_{19}O_9N_3Te$. Nadeln aus A., F. 153—154°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1076—82. 20/5. [3/4.] Brüssel.) SCHMIDT.

Karl Lederer, *Einwirkung von Salpetersäure auf aromatische Telluride.* Bei der Einw. von HNO_3 auf *Diphenyltellurid* erhält man das *neutrale Nitrat*, $(C_6H_5)_2Te(NO_3)_2$. Beim Umkrystallisieren des Salzes aus W. entsteht das *basische Nitrat*, $(C_6H_5)_2Te(OH)\cdot NO_3$, das sich in W. mit neutraler Rk. löst; es läßt sich nur in Form seines *Anhydrids*, $[(C_6H_5)_2Te(NO_3)]_2O$, isolieren. Auf die gleiche Weise entsteht das *neutrale Di-o-tolyltelluroniumnitrat*, das jedoch allmählich bis zum Oxyd hydrolysiert wird. Bei der Einw. von HNO_3 auf *Di-p-tolyltellurid* bildet sich gleichfalls das *Nitrat*, das jedoch nicht rein erhalten wird, da ein geringer Überschuß von HNO_3 zersetzend wirkt. Dagegen läßt sich das *basische Salz* gewinnen, das von W. weiter hydrolysiert wird. — *Diphenyltelluroniumdinitrat*, $(C_6H_5)_2Te(NO_3)_2$. Aus Diphenyltellurid oder Diphenyltelluroniumoxyd mittels halogenfreier HNO_3 (D. 1,2). Prismatische Säulen aus Chlf.; sintert, rasch erhitzt, von 157°, schm. bei 160°; ll. in Bzl. und absol. A., kaum l. in Lg. und CCl_4. — *Anhydrid des basischen Diphenyltelluroniumnitrats*, $[(C_6H_5)_2Te(OH)]_2O$. Aus dem Dinitrat beim Umkrystallisieren aus W. oder aus dem Diphenyltellurid bei längerer Einw. der HNO_3. Prismen aus W., F. 223—224°; wl. in A., Chlf., W.; wird durch SO_2 zum Tellurid reduziert. Geht beim Lösen in Eg. in das neutrale Nitrat über. — *Di-o-tolyltelluroniumdinitrat*, $(CH_3\cdot C_6H_4)_2Te(NO_3)_2$. Aus Di-o-tolyltellurid mittels HNO_3. Lanzettförmige Krystalle oder Stäbchen aus Chlf. + Ä.; ll. in k. Chlf., w. Bzl. und w. absol. A.; geht bei wiederholtem Umlösen in W. allmählich in das Oxyd über. — *Basisches Di-p-tolyltelluroniumnitrat*, $(CH_3\cdot C_6H_4)_2Te(NO_3)\cdot OH$. Man läßt auf Di-p-tolyltellurid HNO_3 (D. 1,2) einwirken und zieht das Reaktionsprod. mit sd. W. aus. Weiße Nadeln aus W., F. 237—238°; löst sich in W. mit saurer Rk. und scheidet sich beim Erkalten amorph aus; durch Lösen in Eg. läßt sich nicht das neutrale Nitrat erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1082—85. 20/5. [3/4.] Brüssel.) SCHMIDT.

Emil Erlenmeyer, *Kritische Betrachtungen über die aktiven Zimtsäuren.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **64**. 296; C. **1914**. II. 930.) Es wird zunächst der naheliegende Einwand erörtert, daß die früher festgestellte Aktivität von Zimtsäure durch Beimengung fremder opt.-akt. SS. vorgetäuscht sein könnte. Es müßten Substanzen von einem ganz ungeheuerlichen, bisher auch nicht annähernd erreichten, Drehungsvermögen sein, von denen Mengen, die ohne erkennbare Störung der Einheitlichkeit der Zimtsäure beigemengt werden könnten, so hohe Drehungswerte, wie die beobachteten, liefern. Ferner wurde geprüft, bis zu welcher Grenze Beimengungen von Weinsäure und Cinnamat in den Präparaten nachgewiesen werden können. Als empfindlichstes Zeichen ergab sich dabei der analytische C-Wert. Aus Präparaten, die hierbei noch die Ggw. von etwa 2—10% Cinnamat vermuten ließen, konnte eine solche bei Umkrystallisieren aus Lg. entfernt werden; die so gereinigte Zimtsäure blieb stark aktiv. Bei Präparaten, die nur eine Differenz von 0,05 bis 0,06% im C-Gehalte geben, muß jedenfalls der Hauptteil der Drehung auf aktive Zimtsäure bezogen werden, bei noch besser stimmenden auf diese allein. Die sorgfältige Nachprüfung führt somit zu der Bestätigung der Existenz opt.-akt. Zimtsäuren und damit zur Beseitigung der Lehre von der geometrischen Isomerie ungesättigter Verbb. (Biochem. Ztschr. **74**. 137—64. 29/4. [22/1.] Berlin-Dahlem. Chem. Lab. der Kaiserl. Biolog. Anstalt.) SPIEGEL.

J. v. Braun und **E. Aust**, *Die parachinoide Konstitution des Pyronins.* Die Farbstoffe der Pyronin- (I.), Rhodamin- und Rosaminreihe werden jetzt gewöhnlich

orthochinoid mit vierwertigem Sauerstoff formuliert. Bei den basischen Xanthenderivaten, insbesondere den Pyroninen, fehlt aber der experimentelle Beweis, daß der Säurerest an den Sauerstoff und nicht an den Stickstoff gebunden ist. Zwei Beobachtungen KEHRMANNs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3446; **45**. 290; C. **1908**. II. 778; **1912**. I. 828) scheinen dafür zu sprechen, daß hier bei der Konkurrenz des Stickstoffs und des Sauerstoffs (bezw. Schwefels) um eine Vereinigung mit der S. der Stickstoff sich als das basisch stärkere Element erweist. Wenn man im Diacetylphenorosamin (II.) und im Diacetylthionin (III.), die beide zweifellos vierwertigen Sauerstoff, bezw. Schwefel enthalten, und von denen das erstere in Lsg. gelb, das letztere orangegelb gefärbt ist, die Acetylgruppen verseift und so den indifferenten Stickstoff basisch macht, so geht die Farbe bei II. in Orangerot, bei III. in Scharlachrot über. Diese Erscheinung ist durch strukturelle Änderung im Sinne der Formeln IV. und V. zu deuten. Die Vff. sind der Frage nach dem Bau der Pyroninsalze näher getreten. Die Absicht, durch einen Vergleich der Pyroninsalze mit dem Salze des Dicyandimethyldiaminoxanthydrols (VI.) einen Beweis für die Konstitution der ersteren zu erhalten, ließ sich nicht ausführen, da die Dicyanverb. nicht dargestellt werden konnte. Zwar ließ sich das *Dicyandimethyldiaminoxanthen* (VII.) gewinnen und zum Xanthon (VIII.) oxydieren, jedoch konnte weder durch Reduktion des Xanthons, noch durch gemäßigte Oxydation des Xanthens



das Hydrol erhalten werden. Für die vorliegende Frage ist die Beobachtung wichtig, daß das nichtbasische Dicyandimethyldiaminoxanthen gegenüber dem Leukopyronin sehr beständig gegen Oxydationsmittel ist, daß also die Bildung der stark gefärbten Pyroninsalze an die Ggw. der beiden basischen Stickstoffkomplexe gebun-

den ist. Das nichtbasische Dicyandimethyldiaminoxanthon gibt nur mit konz. SS. durch W. leicht hydrolysierbare, schwach gelb gefärbte Salze, denen wohl die Formel IX. zukommt. — Daß für das Zustandekommen der Pyroninsalze die basischen Stickstoffgruppen tatsächlich die Hauptrolle spielen, ergibt sich aus folgenden Verss.: Bei der Einw. von Phosgen oder Oxalylchlorid auf das farblose Tetramethyldiaminoxanthon entsteht ein tiefrotbrauner Körper (X.), der sich in W. mit einer dem Pyronin sehr ähnlichen Farbe löst und dabei ein Chloratom elektrolytisch abdissoziiert. Durch energische Hydrolyse wird Tetramethyldiaminoxanthon zurückgebildet. Versucht man, in ähnlicher Weise in dem Dicyandimethylaminoxanthon den Sauerstoff durch Chlor zu ersetzen, so zeigt sich, daß dieser Ersatz sehr viel schwieriger erfolgt, und ein großer Teil des Xanthons unverändert bleibt, daß ferner das gelblich gefärbte Umwandlungsprod. keine Salzeigenschaften besitzt, in W. unl. ist und nur langsam davon zum Ausgangsxanthon hydrolysiert wird. Auf Grund dieses Tatbestandes halten die Vff. die alte p-chinoide Pyroninformel (XI.) für weit rationeller, als die jetzt gebräuchliche orthochinoide.

Dicyandimethyldiaminoxanthen (VII.). Beim Eintragen von Bromcyan in geschmolzenes Tetramethyldiaminoxanthen. Fast farbloses Pulver aus A., schm. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 190—193°; wl. in A.; unl. in verd. SS.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; l. in w. konz. HCl. Wird von sauren Verseifungsmitteln (konz. HCl) langsam, von alkoh. KOH schneller verseift. Wird in salzsaurer Lsg. durch $FeCl_3$ oder $NaNO_2$ nicht verändert. — *Dicyandimethyldiaminoxanthon* (VIII.). Aus dem Xanthen in w. Eg. mittels CrO_3 in Essigsäure. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 274°, unl. in PAe., Ä., fast unl. in A. u. Chlf., swl. in Bzl.; am leichtesten l. in Eg., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe und schwach grünblauer Fluorescenz; l. in konz. HCl mit gelber Farbe. — *Ferridoppelsalz*, $C_{17}H_{13}O_2N_4Cl_4Fe$. Aus dem Xanthon in konz. HCl mittels $FeCl_3$. Gelb, F. 142°. — *Dimethyldiaminoxanthon* (XII.). Beim Kochen des Dicyandimethyldiaminoxanthons mit alkoh. NaOH. Krystalle aus Eg., F. 235°; ll. in A. und Chlf. mit violetter Fluorescenz; l. in konz. H_2SO_4 mit himmelblauer Fluorescenz; zwl. in verd. SS. mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — $C_{15}H_{15}O_2N_2Cl$. Gelbrotes Krystallmehl, F. 215°. — *$PtCl_4$-Salz.* F. 225°; wl. — *Nitrosoverb.*, $C_{15}H_{12}O_4N_4$. Krystalle aus Eg. F. 235°. — *Acetylverb.*, $C_{19}H_{18}O_4N_2$. Aus der Base und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Flocken, F. 178°; unl. in Ä., l. in A. mit blaugrüner Fluorescenz. — *meso-Chlorpyronin* (X.). Aus dem Tetramethyldiaminoxanthon mittels Oxalylchlorid in Bzl. oder mittels Phosgen in Toluol. Braunrotes Pulver mit dunkelgrünem Glanz, F. 226°; ll. in Chlf. und in W. Die carminrote Lsg. zeigt keine rotgelbe Fluorescenz und ändert beim Stehen in der Kälte ihre Nuance nicht merklich. Es gelingt, in der Kälte annähernd die Hälfte des Chlors auszufällen, ohne die Farbe der Lsg. merklich zu ändern. Beim Kochen oder schneller auf Zusatz von Alkali tritt Entfärbung unter B. der Ausgangsverb. ein. Beim Hinzufügen von konz. HCl zur wss. Lsg. geht die Farbe in ein helleres Rot über. Beim Einleiten von HCl in die Chlf.-Lsg. findet Aufhellung u. Abscheidung von nur schwach rötlich gefärbten Flocken statt. Das Chlorpyronin setzt sich leicht mit tertiären Basen, z. B. Dimethylanilin, um. — Beim Erhitzen von Dicyandimethyldiaminoxanthon mit Oxalylchlorid in Xylol im Rohr auf 120° erhält man ein gelbliches, bei 230—235° schm. Prod., das wahrscheinlich ein Gemisch des Ausgangsprod. und des Ketochlorids ist und mit W. die Ausgangsverb. zurückliefert, ohne eine gefärbte Lsg. zu bilden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 989—99. 20/5. [3/4.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

E. Navassart, *Das Tannin als Kolloid.* (Buletinul de Chimie Romania Bucuresti **18**. 9—21. — C. **1914**. I. 1828.) BYK.

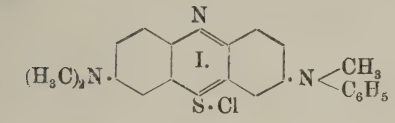
Bruno Emmert, *Über Verbindungen des Pyridins mit den Alkalimetallen.* Bei Einw. von Pyridin auf metallisches Na entsteht eine schwärzgrüne selbstentzündliche Verb. von der Zus. $Na, 2C_5H_5N$ (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2598; C. **1914**. II. 1244). Dieses *Dipyridinnatrium* gibt leicht beim Erhitzen im Vakuum auf 130° ein Molekül Pyridin ab und geht in eine tiefbraun gefärbte Verb. über, das *Monopyridinnatrium*, C_5H_5NNa; dasselbe ist ebenso selbstentzündlich wie das Ausgangprod. Auch bei höheren Temp. wird kein weiteres Pyridin abgegeben; bei 250 bis 300° tritt teilweise Verkohlung ein. Dem Na ähnlich verhält sich Li. Mit Pyridin unter Luftabschluß zusammengebracht, wird das Lithium nach wenigen Stdn. rotbraun, dann blaugrün, wobei das Metall völlig zerfällt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Pyridins im Vakuum bei möglichst tiefer Temp. bleibt *eine fast schwarze Lithiumverb.* $Li, 2C_5H_5N$, welche bei 130° im Vakuum in schwarzbraunes *Monopyridinlithium*, LiC_5H_5N, übergeht. Die beiden Pyridin-Lithiumverbb. verkohlen, an die Luft gebracht, ohne sich zu entzünden. Bedeutend langsamer geht diese Umsetzung bei den Alkalimetallen mit höheren At.-Gew. vor sich. Bei Einw. eines großen Überschusses von Pyridin bei einer Temp. von ca. 60° auf K ca. einen Monat lang, entsteht *Dipyridinkalium*, $K, 2C_5H_5N$, eine schwarzbraune Masse. Beim Erhitzen auf 130° im Vakuum geht auch diese Verb. in schwarzes *Monopyridinkalium*, C_5H_5NK, über. Rb und Cs verhalten sich ähnlich dem K. Die strukturelle Deutung der Pyridin-Metallverbindungen behält sich der Vf. noch vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1060—62. Chem. Inst. der Univ. Würzburg. 20/5. [4/4.].) PFLÜCKE.

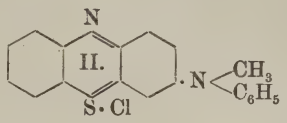
L. Spiegel und **M. Corell**, *Weitere Mitteilungen über das Yohimbin. V. Versuche zu Hofmannschem Abbau. Zur Kenntnis der Methylyohimboasäure.* (IV. Mitteilung vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2084; C. **1916**. I. 108.) Das Yohimbinjodmethylat liefert bei Erhitzen mit KOH NH_2CH_3 (als Pt-Salz identifiziert), Yohimbin bei gleicher Behandlung NH_3. Bei Umsetzung des Jodmethylats mit Ag_2O tritt Oxydation ein (Chem.-Ztg. **23**. 59; C. **99**. I. 529). Diese konnte vermieden werden durch Umsetzung in CH_4O-Lsg. unterhalb 10° bei rotem Licht. Dabei entsteht aber keine Ammoniumbase, sondern Methylyohimboasäure; die zu erwartende Ammoniumbase wird also alsbald verseift. In der Methylyohimboasäure muß sich CH_3 an demjenigen N-Atom befinden, das im Yohimbin frei davon ist.

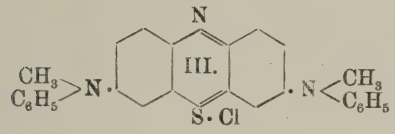
Yohimbinjodmethylat, $C_{23}H_{31}O_3N_2J$, wl. in k. W., ll. in A. und besonders in CH_4O, swl. in Bzl., unl. in Essigester und absol. Ä.-*Methylyohimboasäure*, $C_{21}H_{26}O_3N_2$, glasklare, rhombische Tafeln (aus W.), an Luft bald zu krystallin. Pulver zerfallend, hält im Exsiccator noch $4H_2O$. F. 304°. Ll. in W., etwas weniger in CH_4O und wss. A., fast unl. in absol. A., Ä., Bzl., Toluol, Aceton, Lg., PAe., Chlf. u. Essigester, in wss. Lsg. schwach sauer. Das Chlorhydrat krystallisiert aus W. in schönen, prismatischen Krystallen, F. 278°. — *Methylyohimboasäureäthylester.* Chlorhydrat, $C_{23}H_{30}O_3N_2, HCl + H_2O$ (?), durchsichtige Blättchen, F. 273°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1086—90. 20/5. [8/4.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

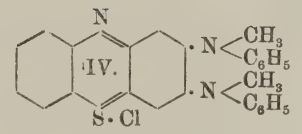
F. Kehrmann, *Über Farbstoffe der Methylenblaugruppe. II. Phenylderivate des Methylenblaus und des Thionins.* (Mit **Adrien Robert** und **Maurice Sandez.**) (1. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 53; C. **1916**. I. 202.) Der Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, ein Methylenblau darzustellen, welches an Stelle eines Methyls eine Phenylgruppe enthält. Eine derartige Verb. (I.) wird erhalten, wenn man Phenazthioniumsalz zuerst mit mit 1 Mol. Methylanilin kondensiert und das erhaltene Salz (II.) mit Dimethylamin umsetzt. Die Verb. I. zeigt ein unerwartetes optisches Verhalten, indem anstatt einer Verschiebung nach Grün das spektrosko-

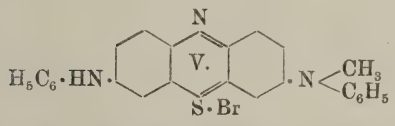
pische Bild des Sichtbaren eine kleine, aber merkbare Verschiebung des Hauptmaximums im entgegengesetzten Sinne aufweist. Das bei der Umsetzung von Phenazthionium mit 2 Mol. Methylanilin dargestellte Diphenyldimethylthionin (III.) weist normalerweise eine Verschiebung des Hauptmaximums in der Richtung nach Infrarot auf.

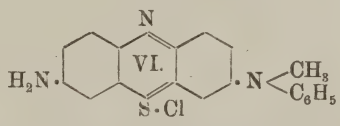












Salze des 3-Methylanilinophenazthioniums (II.). Das *Eisenchloriddoppelsalz* wird als krystallinischer Nd. erhalten, wenn zu einer Lsg. von gleichen Gewichtsmengen Thiodiphenylamin und Monomethylanilin in sd. A. eine salzsäurehaltige alkoh. Lsg. von $FeCl_3$ hinzugefügt wird. Es gibt mit $NaNO_3$ in W. das *Nitrat*. Grünschwarze, schwach violettschimmernde Prismen aus W.; sll. in W. und A. mit dunkelgrüner Farbe. — *Chloroplatinat*, $(C_{19}H_{15}N_2SCl)_2PtCl_4$. Dunkelgrüne Krystalle, swl. in k., leichter l. in w. W. mit grüner Farbe. — *Bromid*. Dunkle, körnige Krystalle mit schwachem Bronzeglanz, sll. in W. — *Perchlorat*. Violettbraune Krystalle, swl. in k. W. — Die Salze lösen sich in konz. H_2SO_4 mit trüber, violettbrauner Farbe, die auf Wasserzusatz in Grün übergeht. — Die grünen Salzlsgg. färben sich mit Alkalicarbonaten und NH_3 bei längerem Stehen, schneller beim Erwärmen unter B. von Phenazthion rot. Ätzlaugen bewirken diese Rk. schnell schon in der Kälte. — *Salze des Trimethylphenylthionins* (I.). Das *Nitrat* wird beim Hinzufügen einer 5%ig. alkoh. Dimethylaminlsg. zu einer k. alkoh. Lsg. des 3-Methylanilinophenazthioniumnitrats erhalten. Metallisch grüne Nadeln aus h. W. + HNO_3. — *Chloroplatinat*, $(C_{21}H_{20}N_3SCl)_2PtCl_4$. Graublaues Krystallpulver, swl. in W. — Die Salze lösen sich in konz. H_2SO_4 mit olivgrüner Farbe, die auf Wasserzusatz über Blaugrün in Blau übergeht. Versetzt man die verd. wss. Lsg. der Salze mit Alkalicarbonat oder NH_3 bei Zimmertemp. u. schüttet sofort mit Ä. aus, so bleibt dieser farblos. Ätzalkalien bewirken schnell Zers., und der Ä. wird rot gefärbt. — *Salze des symm. Dimethyldiphenylthionins* (III.). Das *Chlorzinkdoppelsalz*, $C_{26}H_{22}N_3SCl·ZnCl_2$, entsteht, wenn man eine k. alkoh. Lsg. von 3-Methylanilinophenazthioniumnitrat mit überschüssigem Methylanilin versetzt und zu der wss. Lsg. des Farbsalzes eine wss. $ZnCl_2$-Lsg. hinzufügt. Kupferglänzende Nadeln aus A., sll. in A.; l. in h. W.; die Lsgg. sind dunkelblau gefärbt. — *Chloroplatinat*, $(C_{26}H_{22}N_3SCl)_2·PtCl_6$. Blauviolettes Pulver, unl. in W. — *Jodid* u. *Perchlorat* bilden in W. kaum l., dunkelblaue Ndd. — Die Lsgg. der Salze in konz. H_2SO_4 sind schmutzig olivgrün, ihre Farbe geht auf Zusatz von W. über Blaugrün in Blau über. — Gegen Alkalicarbonate, NH_3 und Ätzalkalien verhalten sich die Salze wie das Monophenyltrimethylthionin, bezw. wie Methylenblau. — Aus den alkoh. Mutterlaugen des obigen Zinkchloriddoppelsalzes wird ein intensiv rotvioletter, stark basischer Farb-

stoff erhalten, der wahrscheinlich das 2,3-Dimethylanilinophenazthionium (IV.) ist. — *Diphenylmonomethylthionin* (V.). Das *Bromid* entsteht bei der Einw. von Anilin auf 3-Methylanilinophenazthioniumbromid. Metallischgrüne Nadeln aus HBr-haltigem A., kaum l. in k. W., etwas l. in h. W.; zl. in sd., schwach verd. A. und in Eg. Die Lsgg. sind grünlichblau gefärbt. — Das Bromid gibt in A. mit NH_3 die freie Base $C_{25}H_{19}N_3S$. Messingglänzende Nadeln aus A., F. 145°; unl. in W., ll. in A., Bzl., Ä., l. in konz. H_2SO_4 mit trüber, blaugrüner Farbe, die auf Wasserzusatz in Blau übergeht. Die Base liegt in der p-chinoiden Anhydridform vor. — *Jodid* u. *Perchlorat* sind auch in sd. W. wl., dunkelblaue Ndd. — *Asymm. Monophenylmonomethylthionin* (VI.). Das *Chlorid* entsteht aus 3-Aminophenazthioniumchlorid in A. mittels Methylanilin. Bronzeglänzendes Krystallpulver; ll. in h. W. und A. mit grünlichblauer Farbe. — *Chloroplatinat*, $(C_{19}H_{16}N_3SCl)_2PtCl_4$. Dunkelblaues Krystallpulver, kaum l. in W. — *Perchlorat* und *Jodid* sind in k. W. kaum, in h. reichlicher l. — Auf Zusatz von $(NH_4)_2CO_3$ und NH_3 zur verd. wss. Lsg. tritt anscheinend keine Veränderung ein, jedoch nehmen jetzt Ä. u. Bzl. die Base völlig mit fuchsinroter Farbe auf.

Die oben beschriebenen Farbstoffe, sowie das *Monophenylthionin*, das *Diphenylthionin*, das *Thionin* selbst und das *Methylenblau* werden nach dem früher beschriebenen Verf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1882; C. **1914**. II. 839) in alkoh. Lsg. spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Kurventafeln wiedergegeben. Ein Vergleich der sichtbaren Spektren der einsäurigen Salze des Thionins und seiner beiden Phenylderivate ergibt in normaler Weise infolge des Ersatzes von ein, bezw. zwei Wasserstoffatomen der Aminogruppen durch Phenyl eine stufenweise Verschiebung der Maxima nach Infrarot. Die frühere Beobachtung, daß die Ggw. von Phenyl an Stelle von Aminwasserstoff das sekundäre Maximum des Thionins zum Verschwinden bringt, wird bestätigt. Aus einem Vergleich der beiden phenylierten Thionine mit ihren beiden Monomethylderivaten ergibt sich zunächst ein Weiterwandern der Maxima nach Infrarot, welches beim Diphenylmonomethylthionin bis zum Infrarot selbst vorrückt. Ferner ergibt die Ggw. von Methyl neben Phenyl im Monophenylthionin eine Verschmälerung der Banden, im Diphenylthionin eine Verbreiterung. Beim Vergleich des Methylenblaus mit den beiden Phenylderivaten, die daraus durch Ersatz eines, bezw. zweier symm. gestellter Methyle durch Phenyl resultieren, ergibt auch hier das Verschwinden des sekundären Maximums des Methylenblaus nebst Verbreiterung der Absorptionsbanden infolge Ersatz von Methyl durch Phenyl. Auffallenderweise rückt das Maximum im Monophenylderivat im Vergleich zum Methylenblau etwas nach den kürzeren Wellen, dagegen umgekehrt im Diphenylderivat nach den längeren Wellen. Im Ultraviolett ist bei allen Farbstoffen die Lage der Hauptmaxima, abgesehen von drei geringen Abweichungen, überall ganz oder nahezu dieselbe, nämlich $\lambda = 290\ \mu\mu$. Ferner zeigt sich eine fast übereinstimmende Form der Absorptionskurve in den Fällen, wo die Maxima dieselbe Lage haben. Für Methylenblau ergibt sich ein zweites Maximum bei $\lambda = 243\ \mu\mu$ und endlich in allen Fällen eine breite Bande im äußersten kurzwelligsten Ultraviolett. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1013 bis 1023. 20/5. [25/3.] Lausanne. Org. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

J. V. **Dubsky**, *Zur Kenntnis der direkten Nitrierung aliphatischer Iminoverbindungen.* I. Mitteilung. *Einwirkung absoluter Salpetersäure auf das 3,5-Diketo-1-methylhexahydro-1,4-diazin.* (Vgl. FRANCHIMONT, DUBSKY, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **21**. 207; C. **1912**. II. 1428.) *Methyliminodiessigsäuremethylester*, $CH_3 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2CH_3)_2$, erhalten durch tropfenweise Zugabe von Iminodiessigsäuremethylester zu Dimethylsulfat bei 110°; $Kp._{13}$ 114,5 bis 115,5°. — *Methyliminodiacetamid* (vgl. l. c.), F. 169° unter Gasentw. — *3,5-Di-*

keto-1-methyl-1-hexahydro-1,4-diazin, $CH_3 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2$; ll. in Aceton; l. in h. Chlf., k. W.; swl. in Ä.; Krystalle aus Aceton u. sd. CH_3OH; F. 105—106° nach Sintern bei 100°. — *2,3,5,6-Tetraketo-1-methylhexahydro-1,4-diazin*, $C_5H_4N_2O_4$ = $CH_3 \cdot N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO$, erhalten durch Erhitzen der Lsg. des *salpetersauren Imids*, $C_5H_8N_2 \cdot O_{21}HNO_3$ (B. aus Diketomethylhexahydrodiazin in CH_3OH u. konz. HNO_3, vgl. l. c.), in absol. HNO_3; Kryställchen; verfärbt sich über 200°; zers. sich bei 280°; sublimiert beim langsamen Erhitzen auf dem Platinspatel. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1037—40. 20/5. [17/3.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) SCHÖNFELD.

J. V. Dubsky, *Zur Kenntnis der direkten Nitrierung aliphatischer Iminoverbindungen.* II. **W. D. Wensink**, *Einwirkung absoluter Salpetersäure auf das 3,5-Diketo-1-acetamidhexahydro-1,4-diazin*, $H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N{<}\begin{matrix}CH_2 \cdot CO\\CH_2 \cdot CO\end{matrix}{>}NH$ (vgl. vorst. Ref.). *Nitriloacetonitril*, $N(CH_2CN)_3$ (vgl. ESCHWEILER, LIEBIGS Ann. **278**. 233. 239), erhalten durch Zufließenlassen von rauch. HCl zu Hexamethylentetramin und KCN in W. unter Kühlung; Nadeln aus A.; F. 125°. — *Triglykolamidsäure*, $N(CH_2 \cdot COOH)_3$, B. durch Verseifen des Nitrils mit konz. HCl; Krystalle, Zersetzungspunkt 242°, swl. in W. — *Triäthylester*, $N(CH_2 \cdot CO_2C_2H_5)_3$; dicke Fl.; Kp_{18} 193°. — *Nitrilotriacetamid*, $N(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_3$, B. aus dem Äthylester u. alkoh. NH_3; Blättchen; zers. sich bei 205—206°; große Krystalle aus W. — *3,5-Diketo-1-acetamidhexahydro-1,4-diazin*, $C_6H_9O_3N_3$, erhalten durch Erhitzen des Säureamids auf 200 bis 205°; farblose Krystalle aus Essigsäure und W.; F. 215—216°. — *Nitrat*, $C_6H_9O_3N_3, HNO_3$, B. durch Behandeln des Imids in verd. HNO_3 mit absol. A.; glänzende Blättchen; zers. sich bei ca. 128°. — Das freie Imid gibt mit wasserfreier HNO_3 eine heftige Rk. Das Nitrat liefert beim Behandeln mit HNO_3 unter Kühlung *2,3,5,6-Tetraketohexahydro-1,4-diazin-1-essigsäure*, $HOOC \cdot CH_2 \cdot N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO$; gelblichweiße Blättchen aus Eg. oder konz. Ameisensäure; zers. sich bei 230—240°; ll. in A. u. Aceton; wl. in Bzl., Essigäther u. Chlf.; ll. in W.; wird in wss. Lsg. zers. unter B. von Oxalsäure und Glykokoll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1041—44. 20/5. [17/3.] Univ. Zürich u. Utrecht.) SCHÖNFELD.

J. V. Dubsky, *Zur Kenntnis der direkten Nitrierung aliphatischer Iminoverbindungen. III. Einwirkung absoluter Salpetersäure auf Derivate der Iminodipropionsäure*, $NH[CH(CH_3)COOH]_2$. (Experimentell ausgeführt von **St. Izdebska-Domańska** und Frl. **W. D. Wensink**.) (Vgl. vorsteh. Ref.) *α-Aminopropionitrilchlorhydrat*, $HCl, NH_2 \cdot CH(CH_3)CN$ (vgl. STADNIKOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2061; C. **1908**. II. 499), erhalten durch Versetzen eines aus NH_4Cl, Ä. und Acetaldehyd bestehenden Gemisches mit wss. KCN unter Kühlen und Turbinieren, Ausschütteln des Reaktionsprod. mit Ä. u. Einleiten von HCl-Gas in die äth. Lsg.; gelblichweißes, amorphes Pulver. — *Iminodipropionitril*, *Chlorhydrat*, $HCl, NH[CH(CH_3)CN]_2$, erhalten durch Zufließenlassen von wss. KCN zu Aminopropionitrilchlorhydrat, Ä. und Acetaldehyd unter Kühlung usw. und Einleiten von HCl in die äth. Lsgg.; gelblichweißes Pulver. Analysenrein erhält man die Verb. durch Lösen des Rohprod. in konz. wss. NH_3 und Ausziehen mit Ä.; aus der äth. Lsg. krystallisiert *Iminodipropionitril*, Nadeln, F. 68°. Das Nitril wird aus der äth. Lsg. mit HCl-Gas als Hydrochlorid gefällt; weiße, harte Kruste; zers. sich bei 137—143° unter Gasentw. u. Bräunung; ll. in k. W. u. A. — Die Darst. größerer Mengen *α-Aminodipropionitril* nach der erwähnten Methode erwies sich als unvorteilhaft; leicht zugänglich ist es nach der folgenden Methode: NH_4Cl wird mit W., Ä. und Acetaldehyd übergossen und unter Kühlung und Turbinieren mit wss. KCN behandelt. Am nächsten Tage läßt man Eg. zufließen, versetzt das essig-

saure Aminopropionitril mit Acetaldehyd und läßt nochmals wss. KCN einwirken; weiße Nadeln aus Essigäther oder Ä., F. 68°; ll. in A., CH_3OH, Essigäther, Ä.; weniger ll. in k. W. Die Verb. kann auch nach dem Vorgange von SNESSAREW (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 361; C. **1914**. I. 1994), durch kurzes Erhitzen des freien α-Aminopropionitrils, dargestellt werden. Das Aminonitril liefert bei der Dest. im Vakuum mehrere Fraktionen (bei 20 mm erhält man 3 Fraktionen vom Kp. 60—80°, 80—120°, 120—125°). Erhitzt man die Fraktionen 5 Min. zum Sieden, so gehen sie in reines Iminodipropionitril über. — *Nitrat*, HNO_3,$NH[CH(CH_3)CN]_2$, aus dem Nitril in verd. HNO_3; F. 100—103° unter Zers.; zers. sich beim Aufbewahren. — *Nitro-α,α'-iminodipropionitril*, $NO_2 \cdot N[CH(CH_3)CN]_2$, aus dem Nitril, bezw. dessen Nitrat und absol. HNO_3 unter Kühlung; gelblichweiße Blättchen; F. 103°. Spätere Verss. ergaben dagegen weiße Blättchen vom F. 96°. — *α,α'-Iminodipropionsäure*, $NH[CH(CH_3)COOH]_2$, erhalten durch Verseifen des Iminonitrils mit konz. HCl oder mit $Ba(OH)_2$ und Reinigen der S. über das Cu-Salz; Nadeln aus W.; zers. sich bei 233—235°; ll. in h. W. Zwecks Trennung der Iminosäure vom Alanin wird die salzsaure Iminosäure (Rohprod.) in wss. Lsg. mit NH_3 und mit $ZnSO_4$ in das unl. Zn-Salz übergeführt. Aus dem Zn-Salz wird die S. mittels H_2S gewonnen. — *Saures NH_4-Salz*, $NH<\begin{matrix}CH(CH_3)COOH\\CH(CH_3)COONH_4\end{matrix}$; Täfelchen von wss. A.; sintert über 200°, F. 230—235°; die wss. Lsg. reagiert neutral gegen Lackmus. — *Cu-Salz*, $NH[CH(CH_3)CO_2]_2Cu$; blaugrünes Pulver. — *Zn-Salz*; mkr. Täfelchen; ll. in verd. HCl u. Essigsäure. — *Ba-Salz*, $NH[CH(CH_3)CO_2]_2Ba$, Krystallbrei, unl. in k. W.; reagiert gegen Lackmus basisch. — *Saures Ba-Salz*, l. in W., reagiert basisch. — *Salpetersaure Iminodipropionsäure*, HNO_3,$NH[CH(CH_3)COOH]_2$, weiße, strahlige M.; zers. sich oberhalb 125°, Zersetzungspunkt 140°. — *Nitroiminodipropionsäure*, B. aus der Iminosäure und absol. HNO_3 in der Siedehitze; Krystalle, Zersetzungspunkt 175—180°; ll. in A. und CH_3OH, Aceton; weniger ll. in Essigester, Chlf., Bzl.; kaum l. in k. konz. HCl; l. in k. Wasser. — *NH_4-Salz*, $NO_2 \cdot N[CH(CH_3)CO_2NH_4]_2$; weiße Nadeln. — *Na-Salz*, weiß, krystallinisch. — *Cu-Salz*, blaustichiggrün; wl. in W. — *Zn-Salz*, glasartig, ll. in W. — *Ba-Salz*, spröde, krystallinische Kruste. — *Ca-Salz*, krystallinisch. — *Iminodipropionsäuredimethylester*, $NH[CH(CH_3)COOCH_3]_2$, $Kp._{20}$ 122—124°. — *Iminodipropionsäurediamid*, $C_6H_{13}O_2N_3$, aus dem Methylester und methylalkoh. NH_3; F. 127°. — *Iminodipropionsäuremonoamid*, $NH[CH(CH_3)COOH][CH(CH_3)CONH_2] + 1^1/_2 H_2O$, erhalten durch Stehenlassen von Iminodipropionitril in A. und 3%ig. H_2O_2-Lsg. bei 30—40°; flimmernde Blättchen aus verd. A. oder CH_3OH; swl. in Essigäther, Aceton, Chlf.; etwas löslicher in CH_3OH; F. 210°. Das Monoamid entsteht bei längerem Kochen des Diamids in wss. Lsg. — *Iminodipropioimid* (*3,5-Diketo-2,6-dimethylhexahydro-1,4-diazin*), $\overline{NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)}$, erhalten durch Erhitzen des Monoamids auf 200—250°, bezw. durch 6—8-stünd. Erhitzen des Diamids auf 120—130°; Krystalle aus Essigäther, F. 186°. Beim Erhitzen des Diamids bildet sich außerdem eine in Essigäther unl. *Verbindung* vom F. 207°, Nädelchen aus CH_3OH; vielleicht liegt die Verb. $\overline{NH \cdot CH(CH_3)CO \cdot N(NH_4) \cdot CO \cdot CH(CH_3)}$, vor. — *Nitroverb.* $NO_2 \cdot \overline{N \cdot CH(CH_3)CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)}$, B. aus Iminodipropionimid in absol. HNO_3; Nädelchen aus wss. CH_3OH; zers. sich bei 136—138°; kaum l. in W.; die h. wss. Lsg. reagiert neutral. — *Acetylverb.* $CH_3 \cdot CO \cdot \overline{N \cdot CH(CH_3)CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)}$; F. 174° (aus CH_3OH); liefert mit reiner HNO_3 die Nitroverb. vom F. ca. 130°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1045—60. 20/5. [23/7.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.)

SCHÖNFELD.

Physiologische Chemie.

Sigmund Fränkel und Josef Rainer, *Über das Vorkommen von cyclischen Aminosäuren im Secale cornutum.* In Ergotinextrakten wurden *Tyrosin* u. *Histidin*, einmal auch *Tryptophan* nachgewiesen, also die cyclischen Aminosäuren, durch deren Decarboxylierung die bereits darin aufgefundenen cyclischen Basen entstehen. Fermentative Spaltung von Aminosäuren konnte bisher durch **Alexander Friedmann** vorläufig erst für Glykokoll festgestellt werden.

Das Tyrosin krystallisierte gelegentlich der Reinigung von Ergotinextrakten mit Bleizucker aus den entbleiten Filtraten in feinsten, weißen Krystallen, die aus sd. W. umkrystallisiert wurden. — Das Filtrat hiervon wurde mit H_2SO_4 stark angesäuert und mit Lsg. von $HgSO_4$ in H_2SO_4 gefällt, der Nd. mit $BaCO_3$ und H_2S zerlegt; das im Vakuum eingeengte Filtrat gab in dem einen Fall mit Glyoxylsäure u. H_2SO_4, sowie mit Br die Rkk. des Tryptophans. — Die vom $HgSO_4$-Nd. abfiltrierte Fl. wurde mit NaOH u. Na_2CO_3, dann mit $HgCl_2$ versetzt, der sehr gut gewaschene Nd. mit H_2S zerlegt. Aus der Lsg. krystallisierte nach starkem Einengen das Chlorhydrat des Histidins. (Biochem. Ztschr. **74**. 167–69. 29/4. [22/1.] Wien. Lab. der „Ludwig Spiegler"-Stiftung.) Spiegel.

O. Tunmann, *Beiträge zur angewandten Pflanzenmikrochemie. XII. Zur Mikrochemie des Gentisins und der gelben Farbstoffe in Frasera carolinensis.* Die Angaben der Literatur, daß die Wurzel von Frasera carolinensis Gentisin enthalte, sind unrichtig. Wie Trimble und Lloyd gefunden haben, führt die genannte Wurzel zwei andere Farbstoffe von der Zus. $C_{10}H_{15}O_6$, von denen der eine tiefgelbe, zerbrechliche Nadeln vom F. ca. 114°, der andere hellcitronengelbe, faserige Krystalle vom F. 178° bildet. Es wurde daher eine Herbarpflanze von Frasera carolinensis der mikrochemischen Unters. unterzogen, zunächst aber die Mikrochemie des reinen Gentisins erweitert, um diesen Farbstoff von anderen gelben Körpern besser unterscheiden zu können.

Rkk. mit chemisch reinem Gentisin. Das reine Gentisin besteht aus sehr schmalen und sehr langen Prismen mit ebenen Endflächen. Die längsten Krystalle sind schwach hin und her gebogen und sehen Bruchstücken stark verdickter Bastfasern ähnlich. Aggregate sind verhältnismäßig selten; es sind stets an den Längsseiten verwachsene Prismen. Im durchfallenden Licht sind die Krystalle fahlgelb, nicht pleochroitisch, die zarten fast farblos. Sie sind optisch zweiachsig, besitzen gerade Auslöschung und gehören dem rhombischen System an. Das Gentisin läßt sich auf der Asbestplatte unzers. sublimieren. Anfangs entstehen kleine, stumpf endende Prismen, dann bilden sich feine, gebogene Krystallfäden. Die kleinsten Krystalle sind im durchfallenden Licht farblos, die großen schwach gelb gefärbt. Zum Umkrystallisieren der Sublimate benutzt man am besten A. Zarte Sublimate lösen sich in h. W. u. k. A., leichter in Methylalkohol, sehr schnell in wss. Chloralhydratlsg., Pyridin und Anilin, desgleichen mit gelber Farbe in Alkalien und konz. H_2SO_4, dagegen nicht in Chlorzinkjod, Xylol und Essigsäure.

Zur weiteren Identifizierung des Gentisins stellt man mit Vorteil die Alkalisalze dar, indem man das mit dem Deckglas bedeckte Sublimat mit 10%ig. alkoh. Kali- oder Natronlauge versetzt; die entstehende dunkelgelbe Lsg. läßt man etwas eindunsten und versetzt sie mit Ä., worauf die Alkaliverb. in tiefgelben Nadeln und Prismen auskrystallisiert. Eine diagnostisch brauchbare Nitroverb. erhält man, wenn man die Krystalle oder das Sublimat mit je einem kleinen Tropfen H_2SO_4 und HNO_3 versetzt. Zunächst bilden sich zahlreiche kleine, ölige Tropfen, die

bald in tiefgrüne bis blaugrüne, 5—20 μ große Sphärite und Drusen übergehen. Nach einiger Zeit treten außerdem ähnliche Gebilde von chromgelbem Dinitrogentisin auf. Bei den aus der Droge erhaltenen Sublimaten entstehen fast ausschließlich die chromgelben Drusen der Dinitroverb. Mit Bromessigsäure (eventuell nach kurzem Erwärmen) erhält man unter gleichzeitiger Entfärbung des Reagenses sofort sehr zarte, meist gebogene, fahlgelbe, zu strauch- und büschelförmigen Aggregaten verwachsene Nadeln des Dibromgentisins. — Die Sublimate sind für die obigen Rkk. besser geeignet als Einzelkrystalle von Gentisin.

Rkk. mit der Enzianpflanze. Verss., das Gentisin innerhalb der Zellen der Droge nachzuweisen, schlugen fehl. Durch Sublimation einzelner Gewebeteile ließ sich indessen feststellen, daß das Gentisin im Wurzelstock und in der Wurzel am reichlichsten in den äußeren Teilen, nahe dem Phellogen, auftritt, daß aber auch die innersten Teile des Holzkörpers Gentisin führen. Im Samen von Gentiana lutea fehlt Gentisin, sowie jeder gelbe Farbstoff, ebenso in den vegetativen Teilen der Pflanze. — Hingegen kommt in den Blüten von Gentiana purpurea-punctata ein noch nicht erforschter Körper in verhältnismäßig großer Menge vor, der bei etwa 180° in farblosen, flachen, prismatischen Balken und Platten sublimiert. Wahrscheinlich gehört dieser Körper zu den höheren Fettalkoholen.

Unters. von Frasera carolinensis. Die gelben Farbstoffe von Frasera carolinensis sind ohne Zers. direkt aus den Pflanzenteilen sublimierbar. Die Farbstoffe kommen nicht nur in der Wurzel, sondern in weit größerer Menge im Samen und in den grünlichgelben Blumenblättern vor und fehlen auch in den grünen Laubblättern nicht völlig. Der Gehalt an Farbstoff muß in der Corolla außerordentlich hoch sein. Die amorphen Sublimate lassen sich aus k. A. oder Methylalkohol umkrystallisieren. Aus A. erhält man 1. lange, flache, prismatische, an den Enden zugespitzte, citronengelbe Krystalle, 2. sehr zarte, gebogene, fahlgelbe Krystallfäden, die Krystallklumpen bilden, 3. kleine, orangefarbene, schön entwickelte Sphärite. Die Fruchtwand der Kapsel und die Antheren enthalten keine gelben Farbstoffe. Die Samensublimate sind sofort krystallinisch. Die Farbstoffkrystalle sind unl. in W., l. in k. absol. und w. 90%ig. A., wl. in Essigsäure und Ä. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. grün; beim Erwärmen, sowie bei längerem Liegen der Präparate an der Luft und beim Zusatz von Sodalsg. geht die Grünfärbung am Deckglasrande in Rotbraun über. Kalilauge und H_2SO_4 färben und lösen gelb bis orange; die reinste Färbung gibt alkoh. Kalilauge. Bei der Behandlung mit H_2SO_4 + HNO_3 geben die Fraserafarbstoffe im Gegensatz zum Gentisin eine rotgefärbte Lsg., die rasch kirschrot wird, aber keine Krystalle liefert.

Mit Hilfe der H_2SO_4-HNO_3-Rk. ließ sich nachweisen, daß der Sitz der Farbstoffe in der Wurzel das Parenchym, in den Blumen- und Kelchblättern die Epidermis und das Mesophyll sind. Im Samen finden sich die Farbstoffe gleichmäßig und in großer Menge in jeder Zelle der Keimblätter. — Derivate der Farbstoffe. Auf mikrochemischem Wege wurden dargestellt das Ca-Salz, das K-Salz, ein Brom- und ein Benzoylderivat. Die Krystallformen der erhaltenen Derivate (vgl. Original) lassen auf 3 verschiedene gelbe Farbstoffe schließen, von denen der eine nur in Spuren zugegen ist. (Apoth.-Ztg. **31**. 181—82. 19/4. 189—90. 22/4.)

DÜSTERBEHN.

E. Hekma, *Über das Fibrin und seine Beziehung zu einigen Problemen der Biologie und Kolloidchemie. (Mit besonderer Berücksichtigung der Blutgerinnungsfrage.) IX. Weiteres über Natur und Eigenschaften der „kolloiden Lösungen" des Fibrins.* (VIII. Mitteilung, vgl. Biochem. Ztschr. **74**. 63; C. **1916**. I. 1158.) Nach Erörterungen über die Deutung der Erscheinungen bei Suspension von lufttrockenem Fibrin in W. und Zusatz von Alkali oder S., die als Umkehrung der bei der Gelbildung in Fibrinalkali-(bezw. S.-)hydrosol festgestellten Veränderungen aufgefaßt werden,

werden besonders die bei Fibrinalkalihydrosolen von verschiedener Konzentration an Fibrin einerseits, Alkali andererseits untersucht. Dabei zeigen sich die Phänomene der spontanen Gelbildung in Gallertform („Altern") und der „Ausflockbarkeit" unter dem Einfluß von Reagenzien als verschieden. Für das Eintreten des Alterns ist niedriger Quellungsgrad, d. h. niedriger Gehalt der einzelnen gequollenen Fibrinteilchen an Alkali, bezw. W., verbunden mit niedrigem Dispersitätsgrade am günstigsten, gewissermaßen sogar Vorbedingung. Die Ausflockbarkeit wird dagegen fast nur durch den Quellungsgrad beherrscht, während der Dispersitätsgrad hier nebensächlich ist und vorwiegend nur die Form beeinflußt, in der das Fibrin bei ultramikroskopischer Beobachtung des Ausscheidungsvorganges sichtbar wird. — Für die Verhältnisse beim Fibrin reicht OSTWALDs Terminologie bzgl. der dispersen Systeme nicht aus, weil jenes kolloide Lsgg. mit verschiedenen Eigenschaften bilden kann, je nachdem reines W. oder solches mit Elektrolytzusatz als Dispersionsmittel benutzt wird. Deshalb wurden die Begriffe Fibrin-Alkalihydrosol und Fibrinsäurehydrosol eingeführt. Die nächste Frage ist, um welche näheren Vorgänge es sich bei der hier herrschenden „Ladung" der Fibrinteilchen mit Alkali (bezw. S.) und W. handeln mag, womit die Frage nach der physikalischen Natur der quellbaren Bausteine des Fibrins in Zusammenhang steht. (Biochem. Ztschr. **74**. 219—38. 29/4. [15/2.] Groningen. Physiolog. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Franz Lucksch und **Karl Hever**, *Über die Dauer der Anwesenheit von Schutzkörpern im Blutserum der gegen Typhus geimpften Personen.* Aus einer Reihe von Unterss. (Prüfung des Agglutinationstiters, Prüfung des baktericiden Titers, Komplementablenkung) ging hervor, daß die Schutzkörper im Serum der gegen Typhusgeimpften sechs Monate nach der Impfung bereits derart abgenommen haben, daß eine neuerliche Schutzimpfung zu dieser Zeit ratsam erscheint. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 554—55. 4/5. Teschen. Aus der K. u. K. Kriegsprosektur.) BORINSKI.

Otto Rahn, *Biochemische Betrachtungen über Vererbung und über die Grenzen der Körpergröße und der Lebensdauer.* Spekulationen im Anschlusse an die Feststellungen über Zerfall und Neubildung von Enzymen in der Zelle. (Biochem. Ztschr. **72**. 364; C. **1916**. I. 569.) Die Neubildung muß durch einen Katalysator (Agens zweiter Ordnung) bedingt sein, der denselben Gesetzen unterliegt, so daß ein Agens dritter Ordnung für seine Ergänzung vorausgesetzt werden muß. Die Reihe geht weiter, kann aber nicht unendlich sein. Mit dem gänzlichen Zerfall des vorauszusetzenden Endgliedes muß daher die Zelle die Fähigkeit zur B. von Enzymen endgültig verlieren, und die Menge dieses Agens letzter Ordnung begrenzt somit diese B. Gleiches gilt für die wachstumbewirkenden Agenzien. So ergibt sich für alle lebenden Organismen eine bestimmte maximale Lebensdauer, die für die günstigsten Umstände gilt und durch ungünstige verkürzt werden muß. Die Annahme von Agenzien letzter Ordnung, in deren Art und Menge Größe, Form, Farbe usw. gegeben sind, erklärt u. a., daß in einer einzigen Eizelle alle Eigenschaften der Eltern vorhanden sein können. (Biochem. Ztschr. **74**. 243—47. 29/4. [28/2.].) SPIEGEL.

A. Clementi, *Untersuchungen über die enzymatische Spaltung der Polypeptide durch die Einwirkung der Extrakte tierischer Gewebe und Organe.* I. Mitteilung. *Einwirkung der Leber der Vögel, der kaltblütigen Wirbeltiere und der wirbellosen Tiere auf das Dipeptid d,l-Leucylglycin in vitro.* Vf. hat zunächst *d,l-Leucylglycin* im Thermostaten bei 37° und bei Ggw. von Toluol der Einw. des wss. Leberextraktes von Gallus domesticus, Lacerta ocellata, Rana esculenta, Gadus morrua und Helix pomatia ausgesetzt. Zur Verfolgung der hydrolytischen Spaltung des Dipeptids wurden die freien Amingruppen vor und nach der Einw. des Leber-

extraktes durch Titration mit Formaldehyd bestimmt. Die einzelnen Versuchsergebnisse sind im Original zahlenmäßig wiedergegeben. Dieselben zeigen, daß in der Leber der Vögel, Reptilien, Amphibien, Fische und Mollusken Fermente vorhanden sind, welche d,l-Leucylglycin spalten. Die Hydrolyse des Dipeptids d,l-Leucylglycin durch die genannten Fermente erfolgt nach dem E. FISCHERschen Prinzip der asymmetrischen Einw. peptidolytischer Fermente auf rac. Polypeptide (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **24**. I. 972; C. **1916**. I. 923). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 183—88. [6/2.*] Rom. Inst. f. physiolog. Chemie d. Univ.) POSNER.

A. Clementi, *Beitrag zum Studium der Einwirkung der peptolytischen Fermente auf die Polypeptide.* (Arch. d. Pharmacol. sperim. **21**. 151. 15/2. — C. **1916**. I. 923.) SPIEGEL.

G. **Trier**, *Über die chemische Natur der Enzyme.* Kurzer zusammenfassender Bericht über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **54**. 161—65. 23/3. 176—79. 30/3. Zürich.) DÜSTERBEHN.

C. Bruegel, *Die Beeinflussung des Magenchemismus durch Röntgenstrahlen.* Die Magendrüsen reagierten auf Tiefenbestrahlung in der Weise, daß im allgemeinen eine Herabminderung der Säurewerte, sowohl der Gesamtacidität, als auch der freien HCl bewirkt wurde. Am raschesten war dies der Fall, wenn bei Hyperchlorhydrie keine Geschwüre nachweisbar waren. Normale Mengen von S. verloren vorübergehend an Höhe. Wesentlich langsamer erfolgte die Verringerung der Säurewerte, falls chronische Ulcera vorhanden waren. (Münch. med. Wchschr. **63**. 670. 9/5. München.) BORINSKI.

M. Camis, *Über die Widerstandsfähigkeit von Leptodactylus ocellatus* (*Rana argentina*) *gegen Curare und über andere Punkte der allgemeinen Muskelphysiologie.* Obwohl dem europäischen Frosch zoologisch sehr nahestehend, ist der Leptodactylus sehr unempfindlich gegen Curare, so daß für den auch dann noch langsamen Eintritt der Unbeweglichkeit 10- bis 20mal größere Mengen, als bei jenem, erforderlich sind. 0,5 bis 1 cg beseitigen innerhalb 1 Stde. noch nicht die indirekte Erregbarkeit des Gastrocnemius und bedingen nur eine leichte Erhöhung der Erregbarkeitsschwelle. Ähnliche Resistenz zeigt der Leptodactylus auch gegen Nicotin, während er sich gegen Veratrin wie der europäische Frosch verhält. Die Ursache des Verhaltens gegen Curare wird in dem Mangel des für dieses Gift empfänglichen Rezeptors in den Muskeln des Leptodactylus gesehen. Dafür spricht, daß die durch große Mengen schließlich eintretende Vergiftung einen andern Charakter trägt, als den üblichen; die Nervenerregbarkeit wird nicht beseitigt, und die Vergiftung endet allgemein mit dem Tode des Tieres. Die analytische Unters. mit Hilfe der Best. der Erregungszeit läßt in der Nervengegend des Sartorius von Leptodactylus auch eine der nach LANGLEYs Unterss. anzunehmenden empfänglichen Substanzen vermissen. Die nach großen Curaregaben eintretende Wrkg. wäre dann als Rk. mit der gewöhnlichen Muskelsubstanz aufzufassen. (Arch. d. Pharmacol. sperim. **21**. 3—48. 1/1. La Plata. Lab. für Physiol. der Univ.) SPIEGEL.

V. Henriques, *Über die Wirkung der intravenösen Infusion von hypertonischen Lösungen verschiedener Salze und einiger organischer Stoffe auf den respiratorischen Stoffwechsel.* In Fortsetzung der Verss. von RAEDER (Biochem. Ztschr. **69**. 257; C. **1915**. II. 159) wurden beim mit Urethan narkotisierten Kaninchen während ständiger Durchströmung mit Lsg. von 0,9% NaCl hypertonische Lsgg. verschiedener Salze usw. (Δ = ca. 1,85, zuweilen ca. 3,7) injiziert und die Änderungen der Respiration, gemessen wesentlich an Aufnahme von O_2 (Ausscheidung von CO_2

kann auch ohne Änderung des Stoffwechsels erheblich schwanken), bestimmt. Die Wrkg. auf den Stoffwechsel war in der Regel recht unbedeutend. Nach *NaJ*, *NaBr* und *LiCl* erschien Abnahme um 7—16,2%, bei diesen Salzen wohl als „Giftwirkung" aufzufassen, nach Na_2SO_4, $NaNO_3$ und Na-*Phosphat* noch geringere, gelegentlich gar keine oder sogar geringe Zunahme (nach Phosphat). *Rohrzucker*, *Harnstoff* und *Glycerin* änderten den Stoffwechsel nicht oder steigerten ihn ein wenig; da hierbei keine nennenswerten Änderungen des respiratorischen Quotienten auftraten, ist die Steigerung wohl auf Reizung der Zellen des Organismus, also eine spezifisch dynamische Wrkg., zurückzuführen. (Biochem. Ztschr. **74**. 185—207. 29/4. [29/1.] Kopenhagen. Physiolog. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Alexander Kossowicz und **Robert Nassau**, *Beiträge zur Bakteriologie und Technologie der Fleischkonservenfabrikation.* Schilderung der Herstellung und Aufbewahrung der Fleischkonserven unter besonderer Berücksichtigung des in Österreich meist angewandten APPERTschen Vf. und Mitteilung von Untersuchungsergebnissen bzgl. der Kochverluste verschiedener Fleischsorten. Dieselben liegen bei normalem Rindfleisch zwischen 30 und 40%. Fettes Fleisch zeigt erheblich geringere Verluste. Weiterhin wird über den Keimgehalt und Bombage der Fleischkonserven berichtet. 72 Fleischkonserven, die äußerlich einwandfrei erschienen, erwiesen sich auch bei der bakteriologischen Unters. als vollkommen keimfrei. Der Prozentsatz an bombierten Büchsen ist bei sorgfältigem Herstellungsverf. gering. Er steigert sich nur durch Zufälligkeiten, wie schlechtes Büchsenmaterial, Lötungsfehler, schlechte Gummidichtungsringe, Sterilisationsfehler. Auch stark bombierte Büchsen lassen oft äußerlich deutlich wahrnehmbare Undichtigkeiten erkennen, und zwar an der Mantellötung und an der Falznaht des Deckels. Die Öffnungen werden meist durch gelatinierten oder eingetrockneten Fleischsaft verklebt. Durch Verss. wurde festgestellt, daß vor allem Proteus vulgaris durch derartige offene Stellen in die Konserven einzudringen vermag. Er wurde auch in bombierten Gulaschkonserven, mit Undichtigkeiten an der Mantellötung oder Deckelfalzstelle in Reinkultur vorgefunden, während bombierte Hachékonserven, welche keinerlei äußere Undichtheiten aufwiesen, stets eine Reinzucht von Bacillus putrificus aufwiesen. Die genannten beiden Bakterienarten müssen als die wichtigsten Erreger der Bombage von Fleischkonserven angesehen werden. Weiterhin kommen besonders widerstandsfähige, sporenbildende Bakterien in Betracht, welche die übliche Sterilisation überdauern. Zu beachten ist auch der Umstand, daß das Eindringen der Temp. in den Inhalt der Büchsen nur langsam erfolgt, und daß im Innern der Konserven die Temp. während der längsten Zeit der Sterilisierung weit unter der im Autoklaven herrschenden Temp. liegt. Im allgemeinen wird bei ca. 120° (1 Atmosphäre Überdruck) und 60 Minuten Sterilisierungsdauer eine einwandfreie Sterilisation von Fleischkonserven erzielt. (Wiener tierärztl. Wochenschr. **3**. 81—102. 8/5. [2/2.] Wien. Inst. f. Fleischhygiene der K. K. Tierärztlichen Hochschule.) BORINSKI.

Jean Effront, *Einfluß der Salze auf die Amylolyse des Brotes.* Um in dem Kampfe um den Wert der verschiedenen Brotarten eine Unterlage zu gewinnen, wird hier ausschließlich die Verflüssigung der Stärke im Magen behandelt, die unter dem Einfluß des Speichels vor sich geht. Geeignetes Kauen führt eine Speichelabsonderung von 40—60% des Brotgewichtes herbei, die in $^1/_2$ Stde. die dreifache Menge Brot in neutralem Medium leicht verflüssigen kann. Die Verflüssigung wird durch S. beinträchtigt. Bei reiner Stärke schädigt schon 0,6 mg

HCl in 1 l des Mediums, während 20 mg den Prozeß fast völlig hemmen. Die Stärkesubstanz des Brotes zeigt sich gegen den Einfluß der HCl viel widerstandsfähiger, um so mehr, je reicher es an Kleie ist. Die nähere Prüfung ergab den wachsenden Gehalt an oxydiertem P als hauptsächliche Ursache der größeren Widerstandsfähigkeit. Im Vollbrot finden sich hinreichend Phosphate, um die während der ersten Phase der Verdauung angesammelte Acidät auszugleichen, so daß unter n. Bedingungen die Verflüssigung der Stärkesubstanz gesichert ist, während beim phosphatärmeren weißen Brot die Verdauung viel schwieriger ist. Bei der Wrkg. der Phosphate im Magensaft sind verschiedene Faktoren im Spiel. Die Tri- und Bimetallsalze neutralisieren die freie HCl zum Teil, das gebildete Monometallphosphat wirkt direkt auf das amylolytische Enzym durch Steigerung seiner Widerstandsfähigkeit gegen freie SS., begünstigt außerdem, indem es in der ersten Phase der Verdauung die freie HCl ersetzt, die Peptonisation und damit indirekt die Amylolyse. — Die vorliegenden Verss. wurden im Reagensglas ausgeführt und sollen noch durch Analyse von Magensaft nach Probefrühstück aus Broten verschiedenen Phosphatgehaltes ergänzt werden. (Moniteur scient. [5] **6**. 5—12. Januar.) SPIEGEL

E. Salkowski, *Über die Verwendung des Blutes der Schlachttiere als Nahrungsmittel.* (Vgl. Berl. klin. Wchschr. **52**. 597; C. **1915**. II. 236.) Kritik des von HOFMEISTER (Münch. med. Wchschr. **62**. 1105; C. **1915**. II. 845) angegebenen Verf. zur Herst. eines farblosen Blutpräparates. Das „Sandecol" bezw. „Sanol" HOFMEISTERS ist mit dem nach der Vorschrift von SALKOWSKI (Biochem. Ztschr. **19**. 106; C. **1909**. II. 724) hergestellten Prod. identisch. Vergleichende Verss. bestätigten die von HOFMEISTER hervorgehobene Resistenz des entfärbten Koagulums gegen Fäulnis. Bei gleichzeitiger Anwesenheit eines eiweißlösenden Fermentes kann jedoch auch verhältnismäßig rasch Fäulnis eintreten. Weitere Ausführungen beschäftigen sich mit der Resorbierbarkeit und dem Nährwert des entfärbten Bluteiweißes und setzen sich mit den teilweise widersprechenden Ansichten HOFMEISTERS über diese Punkte auseinander. Seinen früher durchaus ablehnenden Standpunkt gegen die Verwendung des entfärbten und getrockneten Bluteiweißes für die menschliche Ernährung hat SALKOWSKI aufgegeben. (Münch. med. Wchschr. **63**. 675—77. 9/5. Berlin. Chem. Abt. des Patholog. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

C. Griebel, *Ergebnisse der Untersuchung von Heilmitteln, Geheimmitteln, kosmetischen und ähnlichen Mitteln.* (Vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **26**. 442; C. **1914**. I. 65.) Angabe der Zus. von 55 solcher Mittel. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 239—46. 15/4. [24/2.] Staatl. Nahrungsmittel-Unters.-Anst. f. die im Landespolizeibezirk Berlin bestehenden Kgl. Polizeiverwaltungen.) RÜHLE.

C. Griebel, *Kleinere Mitteilungen aus dem Gebiete der Untersuchung der Heil- und Geheimmittel (Trockenmilchpulver, Schachtelhalmpulver und Blasentangextrakt).* I. Über den Nachweis des Trockenmilchpulvers. Dieses bildet seit mehreren Jahren einen wesentlichen Bestandteil zahlreicher Nähr- und Heilmittel und anderer Zubereitungen; aus praktischen Gründen kommt dazu zumeist Magermilchpulver in Betracht. Liegen pulverförmige Zubereitungen vor, so empfiehlt sich zunächst eine Sedimentierung mit einer indifferenten Fl., als welche besonders Chlf. geeignet ist, um spezifisch verschieden schwere Stoffe möglichst voneinander zu trennen. Da das Magermilchpulver charakteristische Formen aufweist, die von denen der übrigen im Handel befindlichen Eiweißzubereitungen abweichen, so erfolgt sein Nachweis am einfachsten mittels des Mikroskops; er wird an Hand verschiedener Abbildungen besprochen. Zum chemischen Nachweis dient die Glüh-

probe (Geruch nach angebrannter Milch) u. die Dialyse. Das Dialysat wird nach dem Einengen mit FEHLINGscher Lsg. auf Reduktionsfähigkeit u. außerdem auf Chlorid und Phosphorsäure geprüft. — II. Über den mkr. Nachweis des Schachtelhalmpulvers. Er wird an Hand verschiedener Abbildungen besprochen. — III. Zum Nachweise des Blasentangextraktes. Blasentang (Fucus vesiculosus) enthält geringe Mengen einer organischen Jodverb., die auch in den Extrakt übergeht. Bei der Prüfung auf Fucusextrakt wird man daher in erster Linie Jod in organischer Bindung nachzuweisen suchen. Die Jodverb. des Blasentanges ist l. in verd. und starkem A.; sie läßt sich daher den Zubereitungen aus Blasentang durch Auskochen mit 70—96%ig. A. völlig entziehen. Hierbei verhalten sich Schilddrüsenzubereitungen, die bei den hier in Frage kommenden Mitteln (Entfettungsmittel) auch vorkommen können, je nach ihrer Herst. verschieden, je nachdem sie unveränderte Schilddrüsensubstanz oder Spaltungsprodd. dieser enthalten. Aus ersterer geht der jodhaltige Körper nur zum kleinen Teil in 70%ig. A. über, während die letzteren gewöhnlich völlig darin l. sind. Sie lassen sich also durch die Alkoholbehandlung nicht vom Jodkörper des Blasentangs unterscheiden. In solchen Fällen kann als weiteres Kennzeichen zur Sicherung des Nachweises der beträchtliche Gehalt an Chloriden (meist NaCl) der Fucusextrakte hinzutreten; z. B. enthielt Extractum Fuci vesiculosi spirituosum siccum 20,4% Chlorid als NaCl, desgl. spissum 20,9%, Extractum Fuci vesiculosi fluidum 8,3% (in der Trockensubstanz 46,5% oder 84,4% der Asche). Jod in Ionenform ist mit den üblichen Mitteln im Fucusauszug nicht nachweisbar.

Bei Abwesenheit anorganischer Jodverbb. ist daher die Prüfung auf Blasentang- oder Schilddrüsenzubereitungen wie folgt durchzuführen: Die, wenn nötig unter Zusatz von Seesand, fein zerteilte Substanz (möglichst viel Material) wird 2—3-mal mit 70%ig. A. ausgekocht. Dann vereinigt man die Auszüge, engt ein, dampft unter Zusatz von 1—2 ccm KOH zur Trockne und glüht vorsichtig. Den meist noch Kohle enthaltenden Rückstand nimmt man mit etwas W. auf u. filtriert. Das Filtrat versetzt man nach Zusatz eines Tropfens Chlf. mit wenig $NaNO_2$-Lsg. und säuert mit verd. H_2SO_4 an. Etwa vorhandenes Jod geht in das Chlf. über. Der in A. unl. Rückstand wird in gleicher Weise mit KOH behandelt u. auf Jod geprüft. War Verreiben mit Sand nötig, so kocht man den Rückstand unter Zusatz von KOH mit W. aus. Liefert der in A. l. Teil negative, der unl. Teil positive Rk., so kann Blasentangauszug nicht vorliegen. Geben beide Teile positive Rk., so spricht der Befund für eine Schilddrüsenzubereitung; es kann aber auch noch Fucusauszug vorhanden sein, wofür der Chloridgehalt einen gewissen Anhalt bietet. Fucusauszug ist in erster Linie anzunehmen, wenn nur im alkohollöslichen Teil Jod nachweisbar ist; es können allerdings auch Spaltungsprodd. der Jodeiweißverb. der Schilddrüse vorliegen. Hierüber wird meist der Chloridgehalt der Zubereitung eine Entscheidung zulassen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 246—54. 15/4. [24/2.] Staatl. Nahrungsmittel-Unters.-Anst. f. die im Landespolizeibezirk Berlin bestehenden Kgl. Polizeiverwaltungen.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

E. Löwenstein, *Beitrag zur Frage der aktiven Schutzimpfung beim Meerschweinchen mittels ungiftigen Tetanustoxins.* Vf. hat bereits früher gezeigt, daß das Tetanustoxin durch Formalin in dem Sinne für das Licht empfindlich gemacht wird, daß die Giftigkeit völlig verschwindet, das Antigen aber erhalten bleibt. In neuen Verss. sollte die Wrkg. des Lichtes durch chemische Stoffe ersetzt werden. Es wurde gefunden, daß Schwefelkohlenstoff bei 37° sehr rasch das Tetanustoxin

zerstört, sowohl das Reintoxin als das Formoltoxin. Weiterhin ergab sich, daß die Immunisierungsresultate mit den Vaccinen am besten waren, bei den Formoltoxin verwendet war. Auch Chlf. und Xylol, die bei der Verwendung reinen Toxins zu keinem brauchbaren Antigen führten, lieferten mit Formoltoxin eine Vaccine, die eine Immunität gegen die 30fache tödliche Dosis bewirkte. Vf. nimmt an, daß durch das Formalin das Tetanustoxin gewissermaßen in seiner Struktur fixiert wird. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 514—15. 27/4. Wien.) BORINSKI.

E. Löwenstein, *Über Tetanusschutzimpfung.* Da der Tetanus erst 4 bis 18 Tage nach der Verletzung beginnt und die Ausscheidung des injizierten Tetanusantitoxins am zehnten Tage sicher beendet ist, sollte jeder Verletzte zweimal mit Tetanusserum gespritzt werden, und zwar am dritten und achten Tage nach der Verletzung. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 515. 27/4. Wien.) BORINSKI.

R. Gottlieb und **H. Freund**, *Experimentelle Studien zur Serumtherapie des Tetanus.* Es sollte auf dem Wege des Tierexperiments untersucht werden, ob und in welchem Stadium der Toxinwanderung die verschiedenen Applikationsarten des Serums den voraussichtlichen Verlauf der Vergiftung zu beeinflussen vermögen. Die Ergebnisse der Unterss. sprachen nicht dafür, daß in die Nervenzellen einmal aufgenommenes Toxin noch durch Antitoxin losgerissen, bezw. entgiftet werden kann. Alle beobachteten Heilerfolge lassen sich durch die Vorstellung erklären, daß die Neutralisierung des Giftes in den Lymphwegen des Rückenmarkes noch vor dem Eindringen in die Zellen erfolgt. Die Serumwirkung ist darum nie als eine echte Heilung, sondern immer nur als eine Schutzwirkung aufzufassen. Eine solche ist zunächst durch intravenöse Seruminjektion zu erreichen, da hierdurch ein weiterer Nachschub von Gift zum Nervensystem verhindert wird. Das schon in den Lymphräumen der motorischen Nerven und des Rückenmarkes aufsteigende Gift kann sowohl durch intraneurale als durch subdurale Zuführung von Antitoxin dort erreicht und neutralisiert werden. (Münch. med. Wchschr. **63**. 741 bis 746. 23/5. Heidelberg. Aus dem pharmakol. Inst. der Univ.) BORINSKI.

Reichmann, *Über die zytologischen Veränderungen des Blutes bei Typhusgeimpften, nebst einigen Bemerkungen zur Typhusimpfkrankheit.* Es sollte festgestellt werden, ob bei der Typhusschutzimpfung dieselben charakteristischen zytologischen Veränderungen des Blutes beobachtet werden können, wie beim Typhus abdominalis. Nach 89 Injektionen wurde 63mal folgendes Verhalten der Leukocyten festgestellt: Auf jede Injektion trat sofort eine Steigerung ein, welche nach 15 bis 20 Stdn. gewöhnlich ihr Maximum erreichte. Nach 24 Stdn. nahm sie rasch wieder ab. In den folgenden Tagen sinkt ihre Zahl auf subnormale Werte. Die Lymphocyten verhalten sich gerade entgegengesetzt. Ihre Zahl sinkt sofort nach der Injektion und erreicht ihr Minimum in dem Augenblick, in dem die Leukocyten ihren Höhepunkt erreicht haben. — Die charakteristischen Merkmale der Typhusimpfkrankheit werden beschrieben. (Münch. med. Wchschr. **63**. 704—7. 16/5. Jena. Medizin. Univ.-Klinik.) BORINSKI.

Wilhelm Hildebrandt, *Die Urobilinurie bei Typhus abdominalis und ihre klinische Bedeutung.* Während der einmalige Urobilinbefund im Harn keinen wichtigen prognostischen und diagnostischen Anhaltspunkt bietet, zeigt die kurvenmäßige Darstellung regelmäßig erhobener Urobilinbefunde bei manchen akuten Erkrankungen eine durchaus charakteristische Form. Die Art und die Entstehungsursache der Urobilinausscheidung bei Typhus abdominalis wird besprochen. (Münch. med. Wchschr. **63**. 665—68. 9/5. Freiburg i. B.) BORINSKI.

A. Bickel, *Über das physiologische Verhalten des Perglycerins und Perkaglycerins.* Die physiologische Prüfung des Perglycerins bezüglich seiner Verwendungsfähigkeit in der Medizin führte zu dem Ergebnis, daß es als ein sehr weitgehendes und ausgezeichnetes Ersatzmittel für das echte Glycerin angesehen werden kann. Dasselbe gilt in noch erhöhtem Maße für das Perkaglycerin. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 495—96. 8/5. Berlin. Experimentell-biolog. Abt. d. Kgl. Patholog. Inst. d. Univ. Berlin.) BORINSKI.

A. Albu, *Therapeutische Erfahrungen mit einem Glycerinersatzmittel.* Nach den zahlreichen Verss. des Vfs. scheint das von NEUBERG hergestellte Perglycerin und Perkaglycerin für die Verwendung als Klistiermittel dem Glycerin gleichwertig zu sein. Für die Konservierung von Magenschläuchen, -sonden usw. haben sich die Präparate außerordentlich bewährt. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 496—97. 8/5. Berlin.) BORINSKI.

Reiss, *Erfahrungen mit Granugenol.* Das von KNOLL hergestellte Wundöl besitzt die Fähigkeit, kernige und gesunde Granulationen einzuleiten, dieselben weiter zu entwickeln und zur Vernarbung zu bringen. Es ist ein unschädliches Mittel, das als Ersatz des Perubalsams gelten kann. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 498—501. 8/5. Zweibrücken. Reservelazarett II.) BORINSKI.

Kotschenreuther, *Ortizon in der Behandlung von Kriegsverletzungen.* Die Verwendung von Ortizon in der Kriegschirurgie wird empfohlen. (Münch. med. Wchschr. **63**. 731. 16/5. Lauban i. Schl. Reservelazarett.) BORINSKI.

Berliner, *Weitere Verwendungsmöglichkeit von Supersan (Menthol-Eucalyptolinjektionen).* Vf. hat dem von ihm zur Behandlung tuberkulöser Lungenaffektion angegebenen Mentholeucalyptol Antipyrin u. Antifebrin zugesetzt und dem so verbesserten Mittel den Namen „Supersan" gegeben. Dasselbe hat sich bei kroupöser Pneumonie, Lungentuberkulose, Pertussis u. puerperaler Sepsis gut bewährt. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 534. 15/5. Breslau.) BORINSKI.

W. Schultz und **W. Charlton**, *Bemerkungen zur Erythrocytenresistenzbestimmung gegenüber anisotonischer Kochsalzlösung.* Mitteilung von Unterss. klinischen und technischen Charakters, um die häufig diametral entgegengesetzten Angaben der verschiedenen Autoren über die Einw. der verschiedenen Krankheiten, wie Tuberkulose, Syphilis, Infektionskrankheiten, Anämien auf die Erythrocytenresistenz, aufzuklären. (Münch. med. Wchschr. **63**. 631—32. 2/5. II. Innere Abt. d. Krankenhauses Charlottenburg-Westend.) BORINSKI.

C. Amsler, *Ein Vorschlag, Calciumchlorid gegen Zahncaries anzuwenden.* Vf. empfiehlt auf Grund eigener Beobachtungen die Verwendung von Chlorcalcium für die Prophylaxe und Behandlung der Zahncaries. (Münch. med. Wchschr. **63**. 636. 2/5. Wien.) BORINSKI.

P. Schrumpf, *Die wiederholte Transfusion kleiner Mengen citrierten Blutes.* Für die Behandlung von Anämie wird die wiederholte intravenöse Transfusion von frischem, durch Zusatz von Natriumcitrat gerinnungsunfähig gemachtem Blut empfohlen. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 533—34. 4/5. II. Medizin. Klinik der Charité.) BORINSKI.

Felix Mendel, *Die Behandlung der Pneumonie mit Optochin. basicum und Milchdiät.* Vf. empfiehlt, das l. Optochin. hydrochlor. vollständig aus der Therapie auszuschalten und nur das wl. Optochin. basicum zu verwenden. Um eine gleichmäßige

Resorption des Mittels vom Magendarmkanal aus zu erzielen u. eine chemische Umwandlung der Base in das l. Salz durch den sauren Magensaft u. durch die Nahrung zu verhüten, darf als Nahrung während der Optochinbehandlung nur Milch gegeben werden. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 537—39. 4/5. Essen.) BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

René Guyot, *Mit Färbung verbundene Veränderung der destillierten Wässer im allgemeinen und des Orangenblütenwassers im besonderen. Grünes Orangenblütenwasser. Grüne Lösungen.* Die häufig beobachtete Grünfärbung des Orangenblütenwassers und anderer destillierter WW. und Lsgg. beruht auf der Wrkg. einer aeroben Mikrobe, welche farblose, 4—5 μ lange und 0,5 μ breite, zu Haufen vereinigte Stäbchen bildet, durch basische Anilinfarben und Methylblau gefärbt wird und die ZIEHLsche und GRAMsche Färbung annimmt. Die Mikrobe ist verschieden vom Bacillus liquefaciens-fluorescens und den meisten grün fluorescierenden Wasserbakterien, sie gibt eine grüne, nicht fluorescierende Färbung. Die Mikrobe unterscheidet sich gleichfalls vom Bacillus pyocyaneus und vom LESAGEschen Bacillus. Die neue Mikrobe kann leben, ohne den grünen Farbstoff auszuscheiden; ihre farbstoffbildende Eigenschaft ist abhängig von der äußeren Umgebung und der Zus. der Nährlsg. Oxydationsmittel und O begünstigen die Entw. der grünen Färbung, während Reduktionsmittel dieselbe abschwächen oder zum Verschwinden bringen. Licht ist der Entw. des grünen Farbstoffes ebenfalls günstig. Zink wirkt als Reduktionsmittel; in Zinkgefäßen tritt daher die Grünfärbung des Orangenblütenwassers nicht auf. Alkal. Rk. der Fl. begünstigt die Entw. der Mikrobe.

Der grüne Farbstoff gehört offenbar zur Gruppe der Aurantiochlorine; er ist unl. in A., Holzgeist, Ä., Chlf. und Bzl., l. in W. Zur Isolierung des Farbstoffes taucht man ungefärbte Wolle in die Fl., wobei der Farbstoff auf die Wolle niedergeschlagen wird. Behandelt man diese mit verd. S., so geht der grüne, in A., Holzgeist, Ä., Chlf., Bzl. unl. Farbstoff in einen ziegelroten, in diesen Lösungsmitteln l. über. Beim Neutralisieren dieser Lsgg. verwandelt sich der rote Farbstoff wieder in den grünen, in W. l. Farbstoff. — Kirschlorbeerwasser zeigt diese Grünfärbung niemals. — Diese mit Grünfärbung verbundene Veränderung der destillierten WW. hat eine Abnahme des Geruches der WW. nicht im Gefolge, vielmehr ist z. B. beim Orangenblütenwasser die gegenteilige Wrkg. zu beobachten. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 37—46. 16/1.) DÜSTERBEHN.

Hans Schmidt, *Über Enesol.* (Forts. von Pharmaz. Ztg. **60**. 724; C. **1916**. I. 306.) Die vom Vf. ausgeführten Arsenbestst. ergaben, daß in 100 ccm Enesol im Mittel 0,81 g As, d. i. nahezu das Doppelte des angegebenen Arsengehaltes (0,43 g) enthalten sind. Die Methylarsinsäure ist im Enesol als Na-Salz enthalten und in der alkal. Lsg. vielleicht mit der Mercurisalicylsäure salzartig gebunden. (Pharmaz. Ztg. **61**. 107. 12/2. Wiss. Lab. d. Chem. Fabr. v. HEYDEN, A.-G.) DÜSTERBEHN.

B. Kather, *Asensin.* Das von der Nord-West-Apotheke in Berlin in den Handel gebrachte Dr. MOTTEKs Asensin soll in Form von sterilisierten Injektionen als lokales Anaestheticum für zahnärztliche und chirurgische Zwecke Verwendung finden. Es handelt sich um eine physiologische Kochsalzlsg.; die Adrenalin, Chloreton und Cocainchlorhydrat enthält. Der Gehalt an Cocain und NaCl entsprach den Angaben des Fabrikanten, derjenige an Adrenalin ließ sich wegen der geringen Menge, derjenige an Chloreton wegen der Flüchtigkeit des Körpers nicht genau ermitteln. (Apoth.-Ztg. **31**. 158. 1/4. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. Léger, *Über die Umwandlungen, welche das offizinelle Magnesiumcitrat mit der Zeit erleiden kann.* Zwei Proben des nach den Angaben des Vf. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **12**. 5; C. **1915**. II. 393) dargestellten, in 2 Tln. W. von 70° völlig l. Magnesiumcitrats, von denen die eine bei 50°, die andere bei gewöhnlicher Temp. getrocknet worden war, wurden nach einem Jahre von neuem auf ihre Löslichkeit hin untersucht. Es ergab sich, daß die bei 50° getrocknete Probe in 2 Tln. W. von 70° zu 34,5%, die bei gewöhnlicher Temp. getrocknete nur zu 0,7% unl. geworden war. Es ist also möglich, ein mindestens ein Jahr haltbares, in 2 Tln. W. von 70° l. Magnesiumcitrat darzustellen, indem man 100 g Citronensäure mit 60 g Magnesiumcarbonat und 35 g W. verreibt und die M. an der Luft trocknen läßt. Die Unters. eines von KAUFFEISEN auf ähnliche Weise bereiteten, 10 Jahre alten Präparates führte zu der Schlußfolgerung, daß die sich bei der Aufbewahrung des Magnesiumcitrats vollziehende Umwandlung nach einem Jahre beendigt ist. — Der in 2 Tln. W. von 70° unl. gewordene Anteil des Salzes besteht aus dem mit 13 Mol. W. krystallisierenden Hydrat, welches bekanntlich in 2 Tln. siedendem W. l. ist. Das durch Mischen von sd. alkoh. Lsgg. von Magnesiumacetat und Citronensäure erhältliche, chemisch reine Magnesiumcitrat + 7 Mol. Krystallwasser war nach Jahresfrist in 2 Tln. kaltem W. noch völlig l. — Das swl. Hydrat mit 9 Mol. Krystallwasser bildet sich bei der Aufbewahrung des offizinellen Magnesiumcitrats nicht; ersteres dürfte eine von den Hydraten mit 7 und 13 Mol. W. abweichende Konstitution besitzen. Wahrscheinlich tritt bei der B. des Hydrats mit 9 Mol. W. in Übereinstimmung mit der Ansicht von BAUGAULT & LEBEAU gleichzeitig eine Kondensation von 2 oder mehreren Mol. ein. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 209 bis 214. 1/4.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

R. J. Wagner, *Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration kleinster Flüssigkeitsmengen.* Bei der Benutzung des Lackmosols nach HOTTINGER (Biochem. Ztschr. **65**. 177; C. **1914**. II. 1207) zur Best. der H-Ionenkonzentration in Pflanzen (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **44**. 708; C. **1916**. I. 374) bestand die Schwierigkeit, den Indicatorzusatz zu den kleinen Mengen Fl. richtig zu bemessen. Sie wurde dadurch beseitigt, daß die zu prüfende Fl. auf ein mit dem Indicator imprägniertes Gel (Kollodium mit etwas absol. A.) gebracht wird. Die auf Objektträgern angelegten Platten sind vor und nach der Beschickung im Exsiccator mit KOH zu verwahren. Nach 10 Minuten wird die Färbung mit der einer mit bekannten Lsgg. angelegten Skale, zunächst mit freiem Auge, dann u. Mk., verglichen. So läßt sich $^1/_{10}$ P_H einwandfrei bestimmen, $^1/_{20}$ noch schätzen. Der Farbstoff muß spektroskopisch rein sein, die Schicht stets annähernd gleich dick u. immer frisch präpariert. Große Vorsicht in Fernhaltung von äußeren Einflüssen ist erforderlich; schon Atmungsluft und Ausdünstung der Hände geben Farbenumschlag. Die Grenzen der Empfindlichkeit liegen zwischen $P_H = 4{,}2$ (rot) und $= 6{,}0$ (blau). Salz- u. Eiweißfehler sind zunächst vernachlässigt. (Biochem. Ztschr. **74**. 239—42. 29/4. [22/2.] Wien. Inst. f. landwirtschaftl. Pflanzenproduktionslehre u. Versuchswirtschaft d. K. K. Hochschule f. Bodenkultur.) SPIEGEL.

L. Bourdet, *Methode zur Wertbestimmung des Magnesiumchlorids.* Das Verf. besteht in der Umwandlung des Magnesiumchlorids in Nitrat und Glühen des letzteren zu Oxyd. Man nimmt auf einen Gewichtsteil $MgCl_2$ (nicht mehr als 0,5 g) 2 Raumteile HNO_3, D. 1,40, dampft das Gemisch im offenen Tiegel auf dem Wasserbade ein, erhitzt, sobald der Chlorgeruch verschwunden ist, im bedeckten Tiegel im Sandbade, bis der Rückstand trocken und weiß ist, und glüht diesen in

üblicher Weise. Das Prod. wird als Nitratrückstand bezeichnet. Man bestimmt Fe und Al durch NH_3 in Ggw. von NH_4Cl, Ca als Oxalat, Mg als Ammoniummagnesiumphosphat, NH_3 durch Dest., SO_3 als $BaSO_4$, P_2O_5 als Ammoniummagnesiumphosphat, die Alkalien durch Differenz. Man kann auch die Gesamtmenge der l. und unl. Verunreinigungen durch Differenz zwischen dem Nitratrückstand und $MgO + NH_3 +$ Unl. + überschüssigem, d. h. nicht an Mg gebundenem Cl ermitteln. Zieht man den Prozentgehalt an wasserfreiem $MgCl_2 +$ Verunreinigungen von 100 ab, so erhält man den Wassergehalt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 13. 102—4. 16/2.) DÜSTERBEHN.

Orla-Jensen, *Über den bei der Gerberschen Acidbutyrometrie angewandten Amylalkohol.* Es wird darauf hingewiesen, daß *Amylalkohol*, auch reinster MERCKscher, sich bei längerem Stehen verändert u. dann bis zu 0,3—0,5% mehr Fett anzeigen kann als tatsächlich vorhanden ist. Die höher sd. Fraktionen verursachen die größten Fehler, und der Fehler wächst mit dem Fettgehalte der Milch. Es ist deshalb zu empfehlen, den Amylalkohol von Zeit zu Zeit zu prüfen, indem man mit 10 ccm H_2SO_4, 11 ccm W. und 1 ccm Amylalkohol einen blinden Vers. anstellt; es darf sich dann nach dem Zentrifugieren und kürzerem oder längerem Stehen nicht die geringste Spur einer fettartigen Schicht abscheiden (vgl. auch SIEGFELD, Ztschr. f. angew. Ch. **16**. 1217; C. **1904**. I. 482 und RICHMOND, The Analyst **33**. 209; C. **1908**. II. 380). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **45**. 129—31. 1/5. Kopenhagen.) RÜHLE.

A. Geiger, *Einheitliche Methoden für die chemische Käseuntersuchung.* (Vortrag auf dem VI. internat. Kongresse f. Milchwirtschaft in Bern am 8.—10/6. 1914.) Der Einwand gegen die Kennzeichnung des Fettgehaltes der Käse, daß ein zuverlässiges Verf. zur Best. des Fettgehaltes fehle, ist nicht mehr berechtigt. Zur Best. des Wassergehaltes, bezw. der Trockenmasse und des Fettgehaltes von Käse empfiehlt Vf. die vom kaiserlichen Gesundheitsamt angegebenen Verff. (Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel, Heft 4: Käse) mit einigen Abänderungen. Bei ersterem Verf. eignet sich als Verteilungsmittel gereinigter und geglühter Seesand, auch empfiehlt es sich, unmittelbar 5 Stdn. lang ohne Unterbrechung bei 105 bis 110° zu trocknen; der dann festgestellte Gewichtsverlust entspricht dem Wassergehalte. Bei letzterem Verf. genügt 25%ig. HCl, die in allen Fällen völlige Lsg. bewirkt. Die Ausführung beider Verff. wird nochmals kurz angegeben. Sehr wichtig zur Erzielung gleichmäßiger Ergebnisse ist die Art und Weise der Probenahme u. der Vorbereitung der Proben zur Unters. Die Unterschiede bei Doppelbestst. übersteigen bei Fett selten 0,2%, bei der Trockenmasse steigen sie bis 0,8%. Diese Genauigkeit dürfte vollauf genügen; denn eine Schwankung der Trockenmasse um 0,8% entspricht bei einem absoluten Fettgehalte von 10% einer Schwankung des Fettgehaltes der Trockenmasse von 0,5%. 1% Spielraum muß bei der Beurteilung eines Käses für den Fettgehalt der Trockenmasse aber mindestens zugelassen werden. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **45**. 134—37. 1/5. Memmingen [Bayern]. Milchwirtsch. Unters.-Anst.) RÜHLE.

Maurice François, *Charakterisierung der Fette durch Rosanilindisulfit. — Versuch einer Erklärung der bei der Einwirkung der Aldehyde auf dieses Reagens entstehenden Färbung.* (Vgl. FRANÇOIS u. E. BOISMENU, Ann. des Falsifications **8**. 3; C. **1915**. II. 759.) Der l. c. beschriebene Nachweis des Glycerins läßt sich in folgender Weise zur Charakterierung der Fette verwerten. In ein großes, etwa 20 cm langes Reagensrohr, möglichst aus Jenaer Glas, bringt man 1 g des festen oder 30 Tropfen des fl. Fettes u. 10 g Quarzsand, setzt ein knieförmig gebogenes

Abzugsrohr auf u. legt ein kleineres, etwa 15 cm langes Reagensrohr vor, welches mit 3 ccm Rosanilindisulfitlsg. (220 ccm frisch gesättigtes SO_2-Wasser, 30 ccm 1‰ig. Fuchsinlsg., 3 ccm konz. H_2SO_4) beschickt ist. Die Abzugsröhre endigt 1 cm oberhalb der Reagenslsg. Hierauf erhitzt man das Sand-Fettgemisch 10 Min. lang mit einer Bunsenflamme derart, daß die weißen Dämpfe nicht in die Abzugsröhre übergehen. Man überläßt sodann die Reagenslsg. zur Entw. der roten Färbung 5 Min. sich selbst, bringt sie dann 15 Min. in ein sd. Wasserbad, wobei die Farbe in Indigoblau übergeht, und läßt erkalten. Diese Rk. trat bei allen untersuchten pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen ein, während andere Fette und fettartige Substanzen, wie Paraffin, Vaseline, Lanolin, Ölsäure, Stearinsäure, Wachs, Walrat, Kolophonium, Kautschuk mit Rosanilindisulfit in der Kälte eine blaßrosa Färbung geben, die in der Hitze wieder verschwindet.

Vers. einer Erklärung dieser Färbungen. Es wurde zunächst festgestellt, daß sich Fuchsin mit SO_2 in Ggw. von W. zu einer farblosen Molekularverb. vereinigt, die nur in Ggw. eines großen SO_2-Überschusses beständig ist und unter physikalischen Bedingungen, welche einen Verlust an SO_2 herbeiführen, wieder in ihre Komponenten zerfällt. Weiter wurde beobachtet, daß der bei der Einw. eines Aldehyds auf diese Molekularverb. entstehende rote Farbstoff nicht das ursprüngliche Fuchsin ist, sondern sich wie ein sulfurierter, reduzierbarer und reoxydierbarer Farbstoff verhält. Man kann annehmen, daß das Rosanilindisulfit ein saures Sulfit des Fuchsins nach Art des Natriumdisulfits enthält, welches den Aldehyd fixiert unter B. einer Molekularverb., eines gefärbten Sulfosäurederivates, welches die Kohlenstoffkette des Aldehyds enthält. Der beim Erhitzen der roten Acroleinfärbung entstehende indigoblaue Farbstoff endlich verhält sich wie ein sulfurierter, nicht reduzierbarer Farbstoff, der offenbar durch Fixierung der Elemente der schwefligen S. durch die Doppelbindung des Acroleins unter B. einer neuen Sulfogruppe entsteht. Der Crotonaldehyd bestätigt diese Hypothese freilich nicht, da die durch ihn in der Kälte erzeugte Rotfärbung wie diejenige des Acetaldehyds mit der Zeit wieder verschwindet u. beim Erhitzen nicht in Blau oder eine andere Farbe übergeht. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 65—77. 1/2.) DÜSTERBEHN.

Hanns Fischer, *Der praktische Wert des heutigen handelsanalytischen Verfahrens zur Beurteilung von Bienenwachs.* Erwiderung auf BERGS Ausführungen (C. **1916**. I. 1276). (Ztschr. f. öffentl. Ch. **22**. 130—33. 15/5. [5/5.] Brüssel.) RÜHLE.

J. S. White und **I. G. Williams**, *Die Bestimmung des Harnstoffs.* Vff. empfehlen, den *Harnstoff im Harn* in der Weise zu bestimmen, daß man ihn entweder nach der Methode von BENEDICT oder mit Hilfe von Urease, bezw. Sojabohnenmehl in Ammoniak überführt und dieses in üblicher Weise überdestilliert und in titrierter S. auffängt. In beiden Fällen ist außerdem das im Harn in Form von Ammoniumsalz enthaltene Ammoniak zu ermitteln. Die letztere Methode wird in der Weise ausgeführt, daß man 25 ccm Harn mit 4—5 g Sojabohnenpulver versetzt, die Fl. mit etwas Xylol oder Bzl. überschichtet, über Nacht stehen läßt, darauf alkalisch macht, das NH_3 überdestilliert und in üblicher Weise bestimmt. (Pharmaceutical Journ. [4] **42**. 323. 25/3.) DÜSTERBEHN.

A. V. Knack, *Über eine Blutprobe im Urin mit Trockenreagenzien.* Das Verf. stellt eine Modifikation der ADLERschen Blutprobe im Harn dar. Als Reagenzien sind Benzidinacetat und Perhydrit (MERCK) erforderlich. Der sedimentierte Urin wird abgegossen und ein Reagensglas voll der sedimentierten Partien gekocht und filtriert. Ehe noch der letzte Urinrest das Filter passiert hat, wird eine kleine Messerspitze Perhydrit auf das Filter gestreut, dann die gleiche Menge Benzidin-

acetat zugesetzt und umgeschüttelt. Ist der Urin zu rasch durchfiltriert und genügt nicht mehr zur Lsg. der zugesetzten Reagenzien, so wird etwas Urin nachgegossen. Bei größeren Blutmengen zeigt das Filter eine deutliche Blaugrünfärbung, bei geringen Blutspuren erscheinen kleinste blaugrüne Fleckchen und Punkte. Der Urin muß schwach sauer sein, gegebenenfalls mit Citronensäure angesäuert werden. (Münch. med. Wchschr. **63**. 708. 16/5. Hamburg-Barmbeck. I. mediz. Abt. des Allgem. Krankenhauses.) BORINSKI.

A. Rapin, *Die Kohle als Fehlerquelle beim chemischen Nachweis von Blut in den Stühlen.* Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß bei den Blutproben nach WEBER, ADLER u. MEYER außer den Fe-, Co-, Sn- u. Ni-Salzen, gewissen Hg-Salze etc., roher Milch, gewissen Enzymen und Arzneimitteln auch Kohle Veranlassung zu Irrtümern geben kann, da auch in Ggw. von Spuren von Kohle die Rk. positiv ausfällt. Zum Nachweis von Blut im Stuhl verfährt Vf. nach vorheriger Entfernung aller Fehlerquellen einschließlich der Kohle in der Weise, daß er etwas Stuhl mit festem Benzidin und 1—2 ccm Eg. verreibt, der homogenen M. 2—3 Tropfen H_2O_2 zusetzt und mischt. Bei Ggw. selbst geringer Spuren von Blut erscheint eine mehr oder weniger intensive blaue Färbung. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **54**. 175—76. 30/3.) DÜSTERBEHN.

W. Bierast, *Über das Bierastsche Petroläther verfahren zum Nachweis des Typhus- und Paratyphuskeimes im Stuhl.* In einem Sammelreferat werden die Unterlagen für die Anwendung des Petroläther verf. gegeben. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 532—34. 15/5.) BORINSKI.

H. Geilinger, *Notiz zur Frage der Verwendbarkeit des Pferdefleischagars für die Bakteriendiagnostik.* (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **7**. 120—24. — C. **1916**. I. 907.) SPIEGEL.

Paul Hüssy, *Übersichtsreferat über den gegenwärtigen Stand der biologischen Fermentreaktion nach Abderhalden.* Vf. erörtert zunächst das Prinzip der Abwehrfermente und die neue Serodiagnostik und bespricht sodann eingehend den gegenwärtigen Stand der ABDERHALDENschen Rk., unter besonderer Berücksichtigung der wichtigsten Arbeiten der Jahre 1914 und 1915 auf diesem Gebiete. Das Referat schließt mit folgender Zusammenfassung. 1. Die serologische Rk. nach ABDERHALDEN hat ausgezeichnete Erfolge in der Schwangerschaftsdiagnostik. Es sind durchschnittlich nicht mehr als 5—6% Versager zu erwarten. Noch etwas umstritten ist in der Literatur der diagnostische Wert bei Extrauteringravidität. — 2. Die Frühdiagnose der malignen Tumoren hat zweifellos durch das neue Verf. eine Bereicherung erfahren, die sehr zu begrüßen ist. Die Akten sind indessen über diesen Punkt noch nicht vollkommen geschlossen. — 3. Die Frage nach der Spezifität der Abwehrfermente ist nach wie vor der größte Streitpunkt der neuen Forschungsrichtung. Eine Organspezifität ist sehr wahrscheinlich, aber noch nicht ganz einwandfrei erwiesen. — 4. In der Psychiatrie und in der gerichtlichen Medizin hat sich die Methode ebenfalls Anhänger erworben. Es sind aber, namentlich auf dem Gebiete der gerichtlichen Medizin, Nachprüfungen noch dringend wünschenswert. — 5. Die Technik ist im allgemeinen sehr subtil und nur in gut eingerichteten Laboratorien einwandfrei durchführbar. Darauf beruhen nach Ansicht des Vfs. die meisten in der Literatur veröffentlichten Fehlresultate. Für die allgemeine Praxis ist das Verf. noch zu kompliziert. Es sind viele Fehlerquellen vorhanden, die sich nur durch genaues und exaktes Arbeiten vermeiden lassen. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **54**. 105—8. 24/2. 121—24. 2/3. 133—36. 9/3. Basel.) DÜSTERBEHN.

J. Amann, *Die Abwehrfermente des Organismus und die Reaktion von Abderhalden.* Vf. gibt einen kurzen Überblick über das Wesen und Wirken der Abwehrfermente, über den Nachweis derselben auf optischem und chemischem Wege und über den Wert der ABDERHALDENschen Rk. für die Diagnose. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **54**. 148—51. 16/3. 165—68. 23/3. Lausanne.) DÜSTERBEHN.

Hage, *Die Vorzüge der Fontanaschen Versilberungsmethode zum Nachweis der Spirochaete pallida.* Das von FONTANA angegebene, später von ihm selbst und TRIBONDEAU verbesserte Verf. zum Nachweis des Syphiliserregers hat sich sehr gut bewährt. Das Verf. ist folgendes: 1. Ausstreichen des Untersuchungsmaterials in dünnster Schicht; an der Luft trocknen. — 2. Übergießen des an der Luft getrockneten, nicht in der Flamme fixierten Präparates mit einigen Tropfen der HUGEschen Lsg. (A). Lsg. A: Essigsäure 1,0 ccm, Formalin 20,0 ccm, dest. W. 100 ccm. Diese Lsg. wird auf dem Präparate im Laufe einer Minute mehrmals erneuert. — 3. Abspülen während einiger Sekunden unter fließendem W. Beizung mit Gerbsäurelsg. (B). Lsg. B: Carbolsäure 1,0 ccm, Acidum tannicum 5,0 g, dest. W. 100,0 ccm. Leichte Erwärmung während etwa 20 Sekunden, d. h. bis zur Entw. schwacher Dämpfe. 30 Sekunden unter fließendem W. spülen. — 4. Übergießen des nicht getrockneten Präparates mit einigen Tropfen Silberlsg. (C). Lsg. C: Silbernitrat 0,25 g, dest. W. 100 ccm. Ammoniaklsg. in kleinsten Tropfen, bis die Fl. leicht opalescent wird. Schwaches Erwärmen während 20—30 Sekunden. Abspülen und Trocknen mit Fließpapier. — Das Verf. eignet sich auch zur Geißelfärbung. (Münch. med. Wchschr. **63**. 729—30. 16/5. Aus der bakter. Untersuchungsstelle des Sanitätsamtes der Marinestation der Ostsee.) BORINSKI.

Technische Chemie.

Carleton Ellis, *Flammenlose Verbrennung.* Zusammenfassende Besprechung der wissenschaftlichen Grundlagen und der technischen Ausführung dieses Verf. und Erörterung der Anwendungsmöglichkeiten an Hand verschiedener durch Abbildungen erläuterter Beispiele. (Transactions of the American Institute of Mining Engineers **48**. 612—30. [12/4.* 1912]; Smithsonian Report for **1913**. 639—52.) RÜHLE.

Elliot Cumberland, *Beschreibung des elektrolytischen Prozesses zur Vermeidung der Korrosion von in Flüssigkeiten eingetauchten Metallen nach Cumberland.* Ausführliche Beschreibung des Prozesses und der verwendeten Apparatur, sowie Erörterung der Vorteile, die das Verf. vor anderen Methoden hat. (Chem. News **113**. 64—66. 11/2.) JUNG.

E. Saillard, *Die Destillation von Mostäpfeln in der Rübendestillation.* Da die Rübenernte im Jahre 1915 nur sehr gering war, der daraus gewonnene A. aber zur Herst. von Pulver und Explosivstoffen sehr benötigt wurde, ging man dazu über, den Ausfall der Ernte durch Hinzunahme anderer Stoffe, wie Zuckerrohrmelassen, Getreide, Futterrüben, Mostäpfel und Zucker, zu ersetzen. Vf. bespricht die mit der Vergärung von Mostäpfeln gemachten Erfahrungen. Die Äpfel wurden zunächst im Gemische mit Rüben (1.), später auch für sich (2.) verarbeitet. — 1. Die vom Vf. untersuchten Äpfel enthielten 11—12% Gesamtzucker, von dem 1½—2% aus Saccharose bestanden; der Rest war direkt reduzierender Zucker. Die S. der roten Äpfel war mit 0,84 g im l zweimal schwächer als die der grünen u. gelben. Zucker- und Säuregehalt können aber sehr schwanken; es muß deshalb bei der Einstellung des Säuregehaltes der zu vergärenden Säfte große Vorsicht geübt

werden. Die vergorenen Säfte enthielten 1,5—1,7 g S. im l (berechnet als Schwefelsäure); der Gehalt an Gesamtzucker war 0,5—0,7 g im l. Der Gehalt an A. des ersten Brandes betrug 60—62° (GAY-LUSSAC); der Gehalt an S. schwankte sehr; er stieg bis auf 0,65 g im l und darüber. Auch der Säuregehalt des rektifizierten A. war zum Teil sehr hoch; er verminderte sich beim Stehen des A. an der Luft oder durch Schütteln; wurde der erste Brand vor der nochmaligen Dest. mit einem Überschusse an NaOH versetzt, so konnte der Säuregehalt des rektifizierten A. herabgesetzt und der behördlichen Anforderung (höchstens entsprechend 39,2 mg Schwefelsäure im l) genügt werden. Der hohe Säuregehalt konnte auf einen Gehalt des A. an CO_2 zurückgeführt werden. Die Herkunft der CO_2 des rektifizierten A. konnte mit Sicherheit nicht festgestellt werden; wahrscheinlich stammte sie aus einer langsamen Verseifung der Äther des ersten Brandes durch Na_2CO_3, wenn zu wenig NaOH zugefügt worden war. — 2. Die Verarbeitung von Mostäpfeln allein führte auch, wie die Verarbeitung im Gemische mit Rüben, zu sehr befriedigenden Ergebnissen. Zur Unterstützung der Gärung ist es bei Verarbeitung allein von Mostäpfeln nötig, der Maische Nährsalze zuzusetzen. — Die technische Ausführung des Verf. wird beschrieben. (Vgl. Vf., C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 591 und Moniteur scient. [5] **5**. 249; C. **1916**. I. 584 u. 906.) (Moniteur scient. [5] **6**. 25—29. Februar.) RÜHLE.

Louis Reutter, *Analyse von zwei Harzmassen, welche den Inkas zum Einbalsamieren ihrer Toten gedient haben.* I. Harzmasse aus der Sammlung des Herrn v. Schumacher in Luzern. Diese bräunlichgelbe, pulverige, zahlreiche Pflanzenreste einschließende M. bestand aus Tolubalsam und anderen, nicht bestimmbaren Harzen, gemischt mit Kochsalz u. Resten von Pflanzen, welche Menthol, Cumarin, Zimtöl, Schleim, Saponin und Alkaloide enthielten. — II. Harzmasse aus dem anthropologischen Museum in Paris. Diese zähe, ebenfalls Pflanzenreste enthaltende M. bestand aus Perubalsam, gemischt mit nicht bestimmbaren Harzen, Gerbstoffen, Kochsalz und Pflanzenteilen, welche Alkaloide, Saponine, Schleim u. Menthol enthielten. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **54**. 136—40. 9/3.) DÜSTERB.

Platinersatz *in der Lampenindustrie.* Es werden Drähte aus einem Kern von Nickelstahl empfohlen, welche zunächst mit Kupfer überzogen sind, worüber endlich ein dünner Platinmantel kommt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 86. Januar.) GRIMME.

F. G. Cottrell, *Die Probleme des Niederschlagens von Rauch, Dämpfen und Staub.* Vf. bespricht zusammenfassend zunächst die Ursachen für die Verunreinigung der Atmosphäre, als welche hauptsächlich die Kohlen- u. Ölfeuerungen in Industrie und Haushalt, sowie industrielle Abgase, insbesondere der Phosphatkunstdünger u. der Hüttenanlagen, in Frage kommen, und anschließend die verschiedenen Verff. zur Entfernung und zum Niederschlagen von Rauch, Dämpfen und Staub durch Waschen, Filtrieren, Absetzenlassen, Einw. der Fliehkraft und durch elektrische Fällung. Die Entw. des letzteren Verf., seine theoretische Begründung und seine Ausarbeitung durch Laboratoriumsverss., sowie seine Anwendung im Großen in Hüttenanlagen und in der Portlandzementfabrikation wird an Hand zahlreicher Abbildungen eingehend dargestellt. (Smithsonian Report for **1913**. 653—85.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 12k. Nr. 292218 vom 4/5. 1915. [27/5. 1916].

H. Precht, Hannover, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniumsulfat mittels*

Magnesiumsulfats und Ammoniaks, dadurch gekennzeichnet, daß man Ammoniak im Überschuß auf *Magnesiumsulfat* einwirken läßt, worauf man das l. *Ammoniumsulfat* von dem gleichfalls entstandenen Ammoniummagnesiumsulfat durch Krystallisation trennt. Läßt man auf das Doppelsalz von neuem Ammoniak einwirken, so wird es ebenfalls mindestens zur Hälfte zerlegt, wie das als Ausgangsmaterial verwendete Magnesiumsulfat. Die Umsetzung des Magnesiumsulfats und des Ammoniummagnesiumsulfats mit Ammoniak wird befördert, wenn man das Ammoniak unter erhöhtem Druck einwirken läßt.

Kl. 12o. Nr. 292356 vom 20/6. 1914. [2/6. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 2,9,10-Trichloranthracen.* Man erhält durch Einw. von Sulfurylchlorid auf *Anthracen* oder *9,10-Dichloranthracen* in Ggw. von indifferenten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln *2,9,10-Trichloranthracen.*

Kl. 12o. Nr. 292357 vom 18/7. 1914. [2/6. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Sulfochloriden der Naphthalinreihe*, darin bestehend, daß Acyl-β-naphthylamine mit Chlorsulfosäure behandelt werden. Bei der Einw. von Chlorsulfosäure auf acylierte α-Naphthylamine entstehen nur Sulfosäuren. — Aus *Acet-β-naphthalid* entsteht das Sulfochlorid $C_{12}H_{10}O_3NSCl$, weißes Pulver (aus Bzl.), F. 192° unter Schäumen. — Das Sulfochlorid aus *Phthalyl-β-naphthylamin*, $C_{10}H_7N<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$, krystallisiert aus Eg.; es sintert bei 204—205° und schm. bei etwa 260°. — Die Sulfochloride bilden Zwischenprodd. für die Darst. von Farbstoffen.

Kl. 12p. Nr. 292517 vom 26/5. 1915. [14/6. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von wasser- und serumlöslichen Eiweißsilberglykocholat- oder Eiweißderivatsilberglykocholatverbindungen.* Es wurde gefunden, daß man durch Einw. von *glykocholsaurem Silber* oder von *Silberglykocholatverbb.* auf *Proteine* oder deren *Derivate*, bezw. *Abbauprodd.*, gegebenenfalls unter Zusatz von Alkali, zu neuen Reaktionsprodd. — *Eiweißsilberglykocholatverbb.* oder entsprechenden *Eiweißderivatsilberglykocholatverbb.* — gelangt, die derartig beständig sind, daß sie erwärmt, bezw. durch Eindampfen ihrer Lsgg. bei vermindertem Druck unter Erhitzen abgeschieden und getrocknet werden können, und welche für therapeutische Zwecke dadurch sehr wertvoll sind, daß sie eine gute Wasserlöslichkeit besitzen, neutral oder, je nach Darstellungsweise, amphoter oder nur sehr schwach alkal. oder sehr schwach sauer reagieren, und die außerdem den Vorzug haben, serumlöslich zu sein und mit den Alkalichloriden (der Sekrete usw.) keine Fällungen zu liefern. Sie enthalten das *Silber* in maskierter Form, so daß sowohl das Silber, als auch die therapeutisch wertvolle *Glykocholsäure* in submuköse Schichten gelangen und dort ihre günstigen Wrkgg. entfalten können. Die neuen, stark baktericiden *Proteinsilberglykocholat-*, bezw. die entsprechenden *Eiweißderivat*verbb. geben, mit Rohrzucker und konz. Schwefelsäure behandelt, im allgemeinen starke Pettenkoferˢche Rk. Durch Mineralsäuren werden sie zerlegt; aus mäßig verd. wss. Lsg. kann man z. B. durch Einw. von verd. Salpetersäure Gallensäure abspalten und diese als weißen Nd. abscheiden. Mit konz. Schwefelsäure liefern sie gelbgrünliche oder bräunlichgrünliche fluorescierende Fll. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von Verbb. aus *Argentammoniumglykocholat* und *Casein*, aus *lysalbinsaurem Natrium* und *glykocholsaurem Silber*, aus *Albumose* und *glykocholsaurem Silber*, aus *Hexamethylentetraminsilberglykocholat* und *Edestinpepton*, aus *Casein-*

pepton und *Argentammoniumglykocholat*, bezw. *glykocholsaurem Silber*, aus *Gelatinepepton* und *Argentammoniumglykocholat*.

Kl. 12q. Nr. 292546 vom 28/4. 1915. [15/6. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 285604; C. **1915**. II. 511.)

C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, *Verfahren zur Darstellung von Dinitroalkylaminobenzolarsinsäuren*. Durch das Hauptpatent ist unter anderem ein Verf. geschützt, nach welchem *3-Nitro-4-chlorbenzol-1-arsinsäure* mit *Aminen* umgesetzt und die entstandenen *Aminoverbb.* mit *Salpetersäure* behandelt werden. In die intermediär gebildeten *3-Nitro-4 alkylaminobenzol-1-arsinsäuren* tritt bei solcher Behandlung, wie im Hauptpatent angegeben, nicht nur eine Nitrogruppe in den Benzolkern ein, sondern auch eine zweite in die 4-Alkylaminogruppe unter B. eines *Dinitronitramins*. Es wurde gefunden, daß man, abweichend von diesem Reaktionsverlauf, die *3-Nitro-4-alkylaminbenzol-1-arsinsäuren* oder deren *2-Chlorderivate* in die *3,5-Dinitro-4-alkylaminobenzol-1-arsinsäuren*, bezw. die *3,5-Dinitro-4-alkylamino-2-chlorbenzolarsinsäuren* überführen kann, indem man die Nitrierung jener Verbb. in Ggw. von konz. Schwefelsäure mit der einem Mol. entsprechenden Menge Salpetersäure vornimmt. Diese Arbeitsweise gewährt gegenüber dem Verf. des Hauptpatents den Vorteil, daß man den Mehrverbrauch von Salpetersäure vermeidet, den die B. der für die Weiterverwertung gegebenenfalls überflüssigen *Nitramingruppe* erfordert. — *3,5-Dinitro-4-methylaminobenzol-1-arsinsäure* aus *3-Nitro-4-methylaminobenzol-1-arsinsäure* und der 1 Mol. Salpetersäure entsprechenden Menge Nitriersäure von 26% HNO_3-Gehalt in Ggw. von Schwefelsäuremonohydrat, citronengelbes Pulver, in h. W. und A. l., Krystallaggregate, F. 164° unter Zers. — *3,5-Dinitro-2-chlor-4-methylaminobenzol-1-arsinsäure* aus *5-Nitro-2-chlor-4-methylaminobenzol-1-arsinsäure* und Nitriersäure in konz. schwefelsaurer Lsg. in der Kälte erhalten, swl. in W., krystallinisch, F. 196° unter Zers. Die als Ausgangsstoff dienende *5-Nitro-2-chlor-4-methylaminobenzol-1-arsinsäure* (aus h. W. gelbe Nädelchen) wird in folgender Weise gewonnen: *2,4-Dichlor-1-aminobenzol* wird *diazotiert* und mit arsenigsaurem Natrium zu der *2,4-Dichlorbenzol-1-arsinsäure* (aus W. feine Nadeln) umgesetzt, welche beim Behandeln mit *Salpeterschwefelsäure* in die *5-Nitro-2,4-dichlorbenzol-1-arsinsäure* (aus W. Prismen, in Natronlauge ohne Färbung gelöst, die alkal. Lsg. färbt sich beim Erwärmen gelb) übergeht. Beim Erwärmen der *5-Nitro-2,4-dichlorverb.* mit wss. *Methylaminlsg.* entsteht dann die *5-Nitro-2-chlor-4-methylaminobenzol-1-arsinsäure*.

Kl. 12r. Nr. 292195 vom 14/7. 1915. [30/5. 1916].

H. Vogt-Gut, A.-G., Arbon, Schweiz, *Verdampfungsapparat für Flüssigkeiten, insbesondere für Teer*, gekennzeichnet durch eine birnenförmige, in der Achse sich drehende, schräg über dem Feuer liegende Trommel, bei welcher die in den Trommelhals beständig eintretende und zu verdampfende Fl. sich an dem schräg liegenden Hals und den über die Fl. geleiteten abziehenden Dämpfen allmählich erhitzt, um im Bauche der Trommel alsdann augenblicklich zu verdampfen.

Kl. 16. Nr. 292209 vom 29/1. 1915. [27/5. 1916].

Kaliwerke Großherzog von Sachsen, Akt.-Ges., Dietlas, und **Karl Hepke**, Dorndorf, Rhöngeb., *Verfahren zur Gewinnung eines Düngemittels unter Verwertung der Endlauge der Kalifabriken*. Es wird Ammoniak zwecks Gewinnung von *Ammoniumchlorid* und *Magnesia* durch die Endlauge der Kalifabriken zur Absorption gebracht.

Schluß der Redaktion: den 26. Juni 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band II. **Nr. 3.** **19. Juli.**

Anorganische Chemie.

Oskar Baudisch und **F. Jenner**, *Notiz zu einer neuen Darstellung von freiem Hydroxylamin aus Hydroxylaminsulfat.* Die neue Darst. beruht in der Umsetzung von Hydroxylaminsulfat mit absol. NH_3. Hierbei ist der vollkommene Ausschluß von Feuchtigkeit wichtig. Der von den Vff. benutzte App., der im Original einzusehen ist, ermöglicht durch Eintragen von gepulvertem Hydroxylaminsulfat in fl. NH_3 über einer Ammoniumsulfatschicht, durch darauffolgendes Absaugen des NH_3 mittels Wasserstrahlpumpe und Extrahieren mit absol. A. die Herst. einer chemisch reinen *absolut-alkoh. Hydroxylaminlsg.* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1182—85. 20/5. [13/4.] Chem. Inst. der Univ. Zürich.) PFLÜCKE.

E. Briner, *Über den Mechanismus der Reaktionen im Königswasser.* Es wird die Umkehrbarkeit der Rk.: $HNO_3 + 3HCl = NOCl + Cl_2 + 2H_2O$ nachgewiesen. — Läßt man die beiden SS. im geschlossenen Gefäß reagieren, so bilden sie eine fl., NOCl und Cl_2 enthaltende Phase, welche sich mit der wss. Phase im Gleichgewicht befindet. Der folgende *Vorlesungsversuch* bestätigt dies. Bringt man zu 1 Teil konz. HNO_3, die sich in einer an einem Ende geschlossenen, nicht zu dünnwandigen Röhre befindet, 3 Teile konz. HCl, so beobachtet man an der Berührungsstelle der Fll. ziemlich bald das Auftreten einer braungelben Färbung, ein Beweis dafür, daß die Rk. bereits beginnt. Um sie zu verlangsamen, stellt man die Röhre in ein Kältegemisch, schließt das andere Ende durch Ausziehen in der Gebläseflamme und stellt das Rohr sodann in sd. W. Die Fl. trübt sich unter stürmischer Gasentw., und unter der wss. Phase sammelt sich eine andere fl. Phase an, welche die rote Farbe des Nitrosylchlorids zeigt. — Wenn eine der beiden SS. in einem genügenden Überschuß zugegen ist, oder die SS. verd. sind, bildet sich die untere Phase der verflüssigten Gase nicht mehr; das auch in diesem Falle gebildete NOCl und Cl_2 bleibt in der wss. Phase gel.

Werden die beiden SS. in wechselndem Mengenverhältnis und verschiedener Konzentration angewandt, so ist, solange sich die beiden fl. Phasen bilden, der Druck stets der gleiche. Das System ist in den vom Vf. gewählten Grenzen monovariant.

Die Umkehrung der Rk. vollzieht sich in folgendem Sinne:

$$NOCl + H_2O = HNO_2 + HCl; \quad HNO_2 + Cl_2 + H_2O = HNO_3 + 2HCl.$$

Die Rk.: $HNO_3 + 3HCl = NOCl + Cl_2 + 2H_2O$ ist unter Berücksichtigung der Lösungswärme endothermisch. Bei Verwendung von 37%ig. HCl und 70%ig. HNO_3 beträgt die Reaktionswärme etwa —20 Cal. und bei Verwendung der halben Konzentration etwa —27 Cal.

Mischt man die beiden SS. in einem thermisch isolierten Gefäß, so beobachtet man zuerst ein rasches Steigen der Temp. um einige Grade, worauf die Temp. allmählich wieder bis auf etwa 2 Grad unter die Anfangstemp. der nicht gemischten

SS. fällt. Die anfängliche Temperatursteigerung ist die Folge der Einw. der HCl auf das Lösungswasser der HNO_3. Die Lösungs- und Verdünnungswärmen der HNO_3 sind gering im Verhältnis zu denjenigen der HCl. Diese beim Mischen der SS. auftretende Wärme trägt zur Einleitung der endothermischen Rk. bei. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 387—89. [13/3.*].) DÜSTERBEHN.

A. J. Dempster, *Die Ionisation und Dissoziation von Wasserstoffmolekülen und die Bildung von H_3.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **47**. 791; C. **1915**. II. 684.) Elektronen mit einer Geschwindigkeit von 800 Volt ionisieren *Wasserstoff*, indem sie eine elementare Einzelladung aus dem Molekül abspalten; sie sind nicht imstande, das Gas zu dissoziieren. Die so gebildeten positiven Moleküle sind fähig zur Dissoziierung des Gases, wobei sich der Komplex H_3 bildet. H_3 ist kein stabiles Gas, da es nicht vorhanden ist, wenn keine Dissoziation der Wasserstoffmoleküle eintritt. (Philos. Magazine [6] **31**. 438—43. Mai. [22/1.] Chicago Univ. RYERSON Phys. Lab.) BUGGE.

Organische Chemie.

Charles Dorée und **Lionel Orange**, *Beiträge zur Chemie des Cholesterins und Koprosterins.* Teil III. *Die Ozonide des Cholesterins.* Teil IV. *Die Einwirkung von Brom auf Benzoesäurecholesterylester.* (Teil II: Journ. Chem. Soc. London **95**. 638; C. **1909**. I. 1975.) III. Da Ozon Chlf. stark angreift und damit die Gewinnung chlorfreier Prodd. unmöglich macht, wurde *Cholesterin* in Aufschwemmungen in Eg. mit Ozon behandelt. Das entstehende *Ozonid* geht in Lsg. und wird nach dem Zusatz von PAe. mit W. gefällt; es wird dann nach wiederholtem Umfällen durch PAe. aus Ä. 14 Tage im Vakuum getrocknet und analysiert. Die *S.* $C_{27}H_{44}O_4$ wird in Aceton suspendiert und ihr Ozonid durch Eindampfen isoliert. Alle Prodd. sind spröde Massen, F. 85—95°, Zers. oberhalb 100°, und rechtsdrehend; die Zersetzungsprodd. wurden nicht identifiziert. Cholesterin bindet höchstens O_7, bei Anwendung von oxozonfreiem Ozon genau O_6; die S. $C_{27}H_{44}O_4$ vereinigt sich mit O_7 oder O_8, je nachdem gewaschenes oder rohes Ozon zur Einw. gelangt. Die Addition des Ozons erfolgt in zwei Stufen; zunächst wird nur O_3 oder O_4 gebunden, dann sehr viel langsamer eine zweite Molekel Ozon oder Oxozon. Offenbar wird die zweite Doppelbindung erst unter dem Einfluß des Ozons erzeugt, und zwar sehr wahrscheinlich durch Öffnung eines Brückenringes (vgl. v. FÜRTH, FELSENREICH, Biochem. Ztschr. **69**. 416; C. **1915**. II. 222). Beim Erhitzen von Cholesterin mit S auf 160—165° während 8 Stdn. entsteht das *Thioozonid*, $C_{27}H_{46}OS_3$, dunkelrote, spröde M., aus Bzl. durch A. gefällt, F. 111° (unscharf), sll. in Ä., Bzl., zl. in PAe., l. in CS_2, unl. in A., dessen B. auf die Existenz nur einer mit S reagierenden Doppelbindung in Cholesterin hinweist.

IV. Eine äth. Lsg. von *Benzoesäurecholesterylester* reagiert mit Br in Eg. nicht; in Chlf. oder CS_2 tritt die Rk. nach einiger Zeit ein und schreitet dann schnell fort, bis 2 Br verbraucht sind. Das Prod. kann nach dem Umkrystallisieren aus A. + Chlf. durch Krystallisation aus Aceton in zwei Fraktionen zerlegt werden. Zunächst scheidet sich *Benzoesäuremonobromcholesterylester*, sechsseitige Prismen, F. 140—142°, ab; aus der Mutterlauge krystallisiert dann *Benzoesäurecholesterylesterdibromid*, $C_{34}H_{50}O_2Br_2$, sechsseitige Tafeln aus Aceton, F. 168—169°, das durch Zn-Staub und Eg. wieder in das Ausgangsmaterial verwandelt wird. — *m-Nitrobenzoesäurecholesterylester*, $C_{34}H_{49}O_4N$, aus Cholesterin und m-Nitrobenzoylchlorid bei 165° in 5 Minuten, Krystalle aus A. + Bzl., F. 137°, doch wird die Schmelze erst bei 170° klar, fast unl. in k. A., wl. in Aceton, ll. in Bzl., Chlf., gibt mit Br in CS_2 *m-Nitrobenzoesäuremonobromcholesterylester*, $C_{34}H_{48}O_4NBr$, Blättchen aus

Essigester, F. 149°; gleichzeitig entstandenes Dibromid konnte nicht rein erhalten werden. — *p-Nitrobenzoesäurecholesterylester*, Tafeln aus Aceton, F. 185° (trübe Fl.), zers. sich bei 250°. — Die S. $C_{27}H_{44}O_4$ reagiert nicht mit Br. (Journ. Soc. Chem. London **109**. 46—55. Januar 1916. [9/12. 1915.] London. Borough Polytechn. Inst. Chem. Abt.) FRANZ.

W. Oechsner de Coninck, *Laboratoriumsnotizen; Beitrag zur Kenntnis des Bariumoxalats.* Das neutrale Bariumoxalat bildet 4 Hydrate, $C_2O_4Ba \cdot 3H_2O$, $C_2O_4Ba \cdot 2H_2O$, $C_2O_4Ba \cdot H_2O$, $2C_2O_4Ba \cdot H_2O$. — Das Trihydrat entsteht bei 8—10°, das Monohydrat bei 15—18°, das Dihydrat bei 22—25°, während sich das Hemihydrat bei der Einw. einer sd. Oxalsäurelsg. auf Bariumcarbonat oder -acetat bildet. Sehr häufig entsteht ein Gemisch des Mono- und Dihydrats, obgleich die Bildungstempp. dieser beiden Hydrate ziemlich weit voneinander entfernt liegen. — Das saure Bariumoxalat bildet nur ein Hydrat, das Dihydrat, $(C_2O_4)_2Ba \cdot 2H_2O$, welches wenig beständig ist und durch W. ziemlich rasch in neutrales Oxalat und freie S. zerlegt wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 110—11. April. [29/1.] Montpellier. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

A. Gutmann, *Über die Einwirkung von Quecksilbercyanid auf Salze und Estersalze der unterschwefligen Säure (Thioschwefelsäure).* Nach KESSLER (POGG. Ann. **74**. 269) soll bei der Einw. von Quecksilbercyanid auf Natriumthiosulfat u. Natriumpolythionate Rhodanwasserstoffsäure nicht entstehen, während der Vf. bei der Einw. von Kaliumcyanid sowohl auf unterschwefligsaure Salze (Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 485; C. **1907**. II. 1267) als auch auf tetrathionsaures Natrium (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 510; C. **1906**. I. 893) die B. von Rhodanat beobachtet hatte. Der Vf. hat nun die Einw. von Quecksilbercyanid auf unterschwefligsaures Natrium, bezw. Barium in neutraler, alkal. und saurer Lsg. verfolgt und dabei beobachtet, daß in neutraler und alkal. Lsg. neben Quecksilbersulfid, Sulfit und Sulfat sich immer auch Rhodanat bildet, während in saurer Lsg. unter Entstehung von Quecksilbersulfid und Schwefelsäure als Endprod. keine Rhodanwasserstoffsäure mehr nachzuweisen ist. — In analoger Weise verläuft auch die Einw. von Quecksilbercyanid auf die Estersalze der unterschwefligen S. in neutraler und saurer Lsg. Nur bildet sich dabei an Stelle von Quecksilbersulfid das entsprechende Quecksilbermercaptid.

Der Verlauf der Einw. von Quecksilbercyanid auf unterschwefligsaures Barium dürfte verlaufen sein: in neutraler Lsg. nach Gleichung I., in alkal. Lsg. (mit

I. $Hg(CN)_2 + 2S_2O_3Ba + H_2O = HgS + CNH + SO_3Ba + SO_4Ba + CNSH$,

II. $4Hg(CN)_2 + 8S_2O_3Na_2 + Na_2O =$
$3Hg(CNS)_2 + CNSNa + CNNa + HgS + 7SO_3Na_2 + SO_4Na_2$,

III. $SO_2 \cdot Na(\underset{\|}{\cdot S} \cdot ONa) + Na \cdot O \cdot Na = SO_2 \cdot Na(\overset{NaO \quad Na}{\cdot S \cdot ONa}) =$
$SO_2 \cdot Na(ONa) + Na \cdot \underset{\|}{S} \cdot ONa = SO_2 \cdot Na(ONa) + \cdot \underset{\|}{S} \cdot + Na \cdot O \cdot Na$,

IV. $SO_2 \cdot Na(\underset{\|}{\cdot O} \cdot SNa) + Na \cdot O \cdot Na = SO_2 \cdot Na(\overset{NaO \quad Na}{\cdot O \cdot SNa}) =$
$SO_2 \cdot Na(ONa) + Na \cdot O \cdot \underset{\|}{S} \cdot Na = SO_2 \cdot Na(ONa) + \cdot O \cdot + Na \cdot S \cdot Na$,

V. $SO_2 \cdot Na(\underset{\|}{\cdot O} \cdot SNa) + Na \cdot O \cdot Na = SO_2 \cdot Na(\overset{NaO \quad Na}{\cdot O \cdot SNa}) =$
$SO_2Na(\underset{\|}{\cdot O} \cdot ONa) + NaS \cdot Na = SO_2(ONa)(ONa) + Na \cdot S \cdot Na$

$Na_2S_2O_3 + NaOH$) nach Gleichung II. Daß $^1/_4$ des unterschwefligsauren Salzes

in alkal. Lsg. in Sulfid und Sulfat zerfallen ist — der Rest ist in normaler Weise in Schwefel und Sulfit zerfallen — ist sehr auffallend. Der Vf. sieht dieses Verhalten als einen weiteren Beweis für seine Annahme eines *tautomeren Verhaltens der unterschwefligen Säure* an (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2822; C. **1907**. II. 583), welches nur damit erklärt werden kann, daß die unterschweflige S. nach den zwei Konstitutionsformeln: $SO_2 \cdot H(\cdot S \cdot OH)$ und $SO_2 \cdot H(\cdot O \cdot SH)$ reagiert und je nach Art der einwirkenden Stoffe nach den Gleichungen III., IV. und V. zerfällt. — In saurer Lsg. (unterschwefligsaures Barium und HCl) verläuft die Rk. entsprechend den Angaben von KESSLER nach VI., bezw. VII.

VI. $Hg(CN)_2 + S_2O_3Ba + H_2O = HgS + 2CNH + BaSO_4$,
VII. $S_2O_3Ba + 2HCl = BaCl_2 + SO_2 + S + H_2O$,
VIII. $2SO_2Na(OSR) + Hg(CN)_2 + 2H_2O = 2NaHSO_4 + 2HCN + Hg(SR)_2$.

Die *Einw. von Quecksilbercyanid auf Natriumäthyl-, bezw. Natriumbenzylthiosulfat* verläuft unter *B. von Quecksilberäthyl-, bezw. Quecksilberbenzylmercaptid* nach Gleichung VIII. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 949—54. 20/5. [24/3.] Weißenburg in Bayern.) BLOCH.

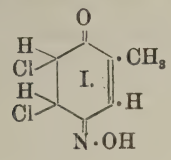
W. Dieckmann, *Adolf von Baeyers Arbeiten über die Harnsäuregruppe.* Zusammenfassender Überblick über die BAEYERschen Arbeiten über die Harnsäuregruppe und Darlegung ihres Einflusses auf die Entw. der Harnsäurechemie. (Die Naturwissenschaften **3**. 569—73. 20/10. 1915. München.) FÖRSTER.

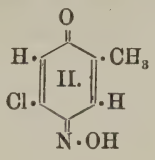
F. Kehrmann, *Zur Abwehr gegen Herrn Hantzsch.* (Vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 511; C. **1916**. I. 846, sowie KEHRMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1931; C. **1916**. I. 56.) Der Vf. gibt eine chronologische Zusammenstellung seiner Kontroverse mit HANTZSCH über die Konstitution der farbigen Jodide des Methylphenazoniums. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1207—10. 20/5. [19/4.]) SCHMIDT.

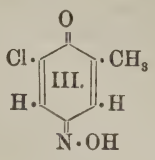
C. Dauzère, *Über die Krystallisation des Phenyloxyds.* Vf. hat die Krystallisation von reinem, überschmolzenem *Phenyloxyd* u. Mk. studiert, welche durch ein Krystallbruchstück eingeleitet wurde. Es ließen sich zwei Arten von Bewegungen in der Fl. beobachten, ein in der Nähe des Krystalles Wirbel bewirkender Zufluß der Fl. gegen den Krystall zu in der ganzen M. und eine wellenförmige Bewegung an den ebenen Stellen der Berührungsfläche zwischen Krystall und Fl. Diese sog. *Krystallisationswellen* scheinen eine wichtige Rolle bei der Krystallisation des Phenyloxyds zu spielen. Sie wirken mit bei der Vernarbung der unregelmäßigen Krystalle und beim Aufbau der Flächen und Kanten der kleinen Krystalle. Die Kanten sind Linien eines Stillstandes der Wellenbewegung, welcher entweder durch eine entgegengesetzte Wellenbewegung oder durch irgend eine andere Ursache hervorgerufen worden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 385—87. [13/3.*].) DÜSTERBEHN.

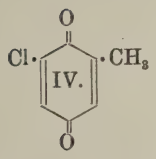
F. Kehrmann, *Zur Stereochemie der Chinonoxime. VIII. Über die Konstitution der Chlortoluchinonoxime von Oliveri und Tortorici, dargestellt aus o-Kresol und m-Kresol.* (Mit **St. Hempel**.) (7. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2021; C. **1916**. I. 94.) OLIVERI und TORTORICI (Gazz. chim. ital. **27**. II. 575; C. **98**. I. 376) haben durch Addition von Cl an das Nitroso-o-kresol ein Dichlorid (I.) und aus diesem durch Erwärmen mit 50%ig. A. ein *Chlortoluchinonoxim* erhalten, dem eine der Formeln II. oder III. zukommt. Das Oxim wird beim Erwärmen mit $SnCl_2$ u. HCl zu dem kürzlich von dem Vf. beschriebenen *Aminochlorkresol* reduziert, das bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. H_2SO_4 das bekannte *m-Chlortolu-*

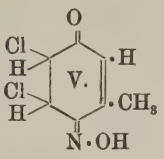
chinon (IV.) liefert. Demnach kommt dem obigen Dichlorid die von den genannten Autoren angenommene Formel I. und dem Chlortoluchinonoxim die Formel III. zu. Letztere Verb. ist mit dem von dem Vf. aus m-Chlortoluchinon u. Hydroxylamin

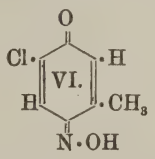












erhaltenen Chlortoluchinonoxim identisch. Die oben genannten Autoren haben ferner aus Nitroso-m-kresol ein Dichloradditionsprod. (V.) und daraus durch HCl-Abspaltung ein *Chlortoluchinonoxim* erhalten, dessen Formel bisher unsicher ist. Durch Reduktion zum Aminochlorkresol und durch Oxydation des letzteren zu p-Chlortoluchinon wird für das gechlorte Oxim die Formel VI. und die Identität mit dem von KEHRMANN und TICHWINSKY (LIEBIGS Ann. **303**. 14; C. **98**. II. 1262) beschriebenen *p-Chlortoluchinonoxim* bewiesen. — *Aminochlorkresol aus Nitroso-4-chlorkresol.* F. 218—220° (früher 205° angegeben). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1211—13. 20/5. [25/4.] Lausanne. Org. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

R. F. Weinland und **Hermann Spanagel**, *Über Chromibenzoate.* Die Vff. untersuchen die wasserunlöslichen Chromisalze der Benzoesäure auf das Vorhandensein komplexer, mehrkörniger Kationen. Bei der Umsetzung von Natriumbenzoat mit dem grünen Chromchloridhexahydrat erhält man, je nachdem man auf 1 Mol. Chromchlorid 3 oder weniger Moleküle Natriumbenzoat einwirken läßt, verschiedene Chromibenzoate. Setzt man 1 Mol. Chlorid mit 3 Mol. Na-Salz in W. um, so entsteht ein *violettes*, nicht krystallisierendes *Chromibenzoat*, das die Zus. $Cr_3(C_6H_5 \cdot COO)_{6,5}(OH)_{3,5} + 1{,}5H_2O$ besitzt und in W. und A. unl. ist. Kocht man längere Zeit die Lsg. von 1 Mol. Chlorid mit 1 Mol. Na-Salz, so erhält man neben dem obigen violetten Benzoat ein grünes, alkohollösliches Benzoatchlorid des Chroms, das keine einheitliche Verbindung ist. Bei der Einw. von 1 Mol. Chromchlorid auf 2 Mol. Na-Salz in sd. wss. Lsg. entsteht gleichfalls neben dem violetten Benzoat ein grünes, alkohollösliches Chloridbenzoat. Der Nachweis eines komplexen Kations in diesen Chromibenzoaten ist bei der grünen Reihe gelungen. Er wird durch die Darst. von Salzen des Kations mit anorganischen SS. geführt. Setzt man das grüne Benzoatchlorid mit Ag-Benzoat um, so erhält man ein grünes Chromibenzoat, $Cr_3(C_6H_5 \cdot COO)_7(OH)_2 + 2H_2O$. Dieses gibt in alkoh. Lsg. mit HCl ein grünes Benzoatchlorid, $Cr_3(C_6H_5 \cdot COO)_6Cl(OH)_2 + 3H_2O$, das auch direkt aus dem nicht einheitlichen Ausgangsbenzoatchlorid in alkoh. Lsg. durch HCl entsteht. Andererseits kann man dieses grüne Benzoatchlorid aus dem violetten Chromibenzoat darstellen, da dieses sich beim Erhitzen mit A. und anorganischen SS. in Salze der grünen Reihe umwandelt. Von dem violetten Benzoat aus gewinnt man auf diesem Wege ferner ein grünes Benzoatnitrat, $Cr_3(C_6H_5 \cdot COO)_6(NO_3)(OH)_2 + 3H_2O$, u. ein grünes Benzoatperchlorat, $Cr_3(C_6H_5 \cdot COO)_6(ClO_4)(OH)_2 + 2H_2O$. Alle Salze der grünen Reihe mit anorganischen SS. besitzen 6 Benzoesäurereste auf 3 Chromatome, das Benzoat 7 Benzoesäurereste auf 3 Chromatome. Demnach besteht das

der grünen Reihe zugrunde liegende Kation aus 3 Chromatomen und 6 Benzoesäureresten und zeigt dieselbe Zusammensetzung, wie sie für die grünen Chromisalze von Fettsäuren nachgewiesen wurden. Hinzuzufügen ist, daß der analoge Triferrihexasäurerest komplex den Ferrisalzen nicht substituierter Monocarbonsäuren allgemein zukommt. Der *Hexabenzoatotrichromikomplex* ist ziemlich beständig, da NH_3 aus der alkoh. Lsg. der Salze erst bei längerem Erhitzen Chromtrioxyd fällt. — In den obigen Salzen liegen demnach das *Chlorid*, *Nitrat* und *Perchlorat* dieses Kations vor; sie sind folgendermaßen zu formulieren:

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(C_6H_5\cdot COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]Cl + 3H_2O;\ NO_3 + 3H_2O;\ ClO_4 + 2H_2O.$$

Das *Benzoat* hat die Formel:

$$\left[Cr_3\begin{matrix}(C_6H_5\cdot COO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]C_6H_5\cdot COO + 2H_2O.$$

Das grüne, nicht einheitliche Ausgangsbenzoatchlorid scheint ein Gemenge von annähernd 3 Mol. des Chlorids der Base mit 1 Mol. des Dibenzoats zu sein. — Das von Schiff (Liebigs Ann. **124**. 160) beschriebene Chromibenzoat, $Cr(C_6H_5\cdot COO)_3(OH) + H_2O$, dürfte der violetten Reihe angehören. Auch das von Calcagni (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 157; C. **1913**. II. 1456) erhaltene Benzoat, $Cr(C_6H_5\cdot COO)_2 + H_2O$, in welchem nach seiner B. kein Chromosalz, sondern ein Chromisalz vorliegt, dürfte hierher zu rechnen sein.

Grünes Ausgangsbenzoatchlorid. Bei schwachem Kochen einer Lsg. von 79,8 g grünen Chromchloridhexahydrat in etwa 2 l W. mit 43,2 g Na-Benzoat neben dem violetten Benzoat. Grün, undeutlich krystallinisch, ll. in A., swl. in W. — *Monobenzoat der Hexabenzoatotrichromibase.* Aus dem Ausgangsbenzoatchlorid und Ag-Benzoat in A. Grüne Blättchen von rhombischem Umriß aus A. — *Chlorid der Hexabenzoattrichromibase.* Aus dem Benzoat oder dem grünen Ausgangsbenzoatchlorid oder dem violetten Benzoat in absol. A. mittels HCl. Grüne, rechtwinklige Tafeln oder grüne Blättchen von rhombischem Umriß, bezw. ungleich sechsseitige Tafeln. — *Nitrat der Hexabenzoatotrichromibase.* Aus dem violetten Benzoat in absol. A. mittels 23%ig. HNO_3. Grüne, rechtwinklige Tafeln. — *Perchlorat der Hexabenzoatotrichromibase.* Aus dem violetten Benzoat in absol. A. mittels 20%ig. $HClO_4$. Hellgrüne, rechtwinklig abgeschnittene Tafeln. — *Violettes Chromibenzoat*, $Cr_3(C_6H_5\cdot COO)_{5,5}(OH)_{3,5} + 1{,}5H_2O$. Bei schwachem Kochen einer Lsg. von 79,8 g grünen Chromchloridhexahydrat in etwa 2 l W. mit 129,6 g Na-Benzoat neben etwas grünem Benzoatchlorid. Violettes Pulver, fast unl. in W. und A., l. in Pyridin u. Aceton. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1003—12. 20/5. [30/3.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) Schmidt.

Eugen Vlahuta, *Künstlicher Aufbau von optisch-aktiven Aminoverbindungen.* (Buletinul de Chimie **18**. 21—43. Januar-März. — C. **1916**. I. 786.) Düsterbehn.

C. Harries, *Chemische Untersuchungen über die Vulkanisation des Kautschuks und die Möglichkeit seiner Regeneration aus Vulkanisaten.* I. Teil. Der Vf. bespricht die beiden Richtungen in den Anschauungen über die Vulkanisation des Kautschuks, die rein chemische u. die physikalisch-chemische Richtung u. macht im Zusammenhang damit aufmerksam, daß sogen. gereinigter, umgefällter Kautschuk mit Naturkautschuk nur noch in chemischer, nicht aber in kolloidchemischer Beziehung verglichen werden darf, da der umgefällte Kautschuk sich in dieser Richtung außerordentlich gegen den Naturkautschuk verändert. (Der künstliche Isoprenkautschuk gleicht auch nur dem umgefällten Kautschuk, nicht aber dem Naturkautschuk.)

Vorläufig beschäftigt sich der Vf. nur mit der *Heißvulkanisation.* Es sind hier noch weitere scharfe Unterscheidungen zu machen; nämlich gewöhnliche Vulkanisation mit ca. 10% Schwefel, Erhitzen auf 145° bis 3 Atm. ca. 30 Min., z. B. bei Autoschläuchen, u. erschöpfende Vulkanisation, z. B. bei den Vollgummireifen. Bei der gewöhnlichen Vulkanisation sind noch zwei Vorgänge zu beachten: Primärvulkanisation u. Nachvulkanisation. Der Übergang von der ersteren in letztere tritt ein beim längeren Lagern an warmen Orten oder beim Gebrauch infolge von Erhitzung und kann durch katalytisch wirkende Zusätze wie Bleioxyd beschleunigt werden. — Es wurde zuerst die *Primärvulkanisation an frisch vulkanisierten Kautschukproben untersucht,* denen kein Beschleuniger zugesetzt, u. deren Nachvulkanisation auch durch Anwendung von niedrigen Tempp. bei der Extraktion des Schwefels möglichst vermieden wurde. Hier hat sich folgendes Resultat ergeben: I. Die Primärvulkanisation ist ein Adsorptionsvorgang, denn der Schwefel läßt sich mit Aceton auch ohne Zusatz von Metallen praktisch quantitativ extrahieren. — II. Der Schwefel geht bei primärvulkanisiertem Kautschuk nicht in die Derivate über. Sättigt man nämlich ein solches Präparat, welches in Chlf. aufgequollen wurde, mit HCl, so gewinnt man ein *Hydrochlorid*, in welchem sich, obwohl es ganz unl. bleibt, nur geringe Mengen von Schwefel nachweisen lassen. Der Schwefel wird bei diesem Vorgang vom Chlf. herausgelöst. Auch daraus geht hervor, daß der Schwefel nicht chemisch gebunden ist. Anders verhält sich vulkanisierter Kautschuk, welcher Nachvulkanisation erlitten hat. Dieser geht bei der Behandlung mit HCl in ein unl. Hydrochlorid über, in welchem je nach der Dauer der Erhitzung mehr oder weniger Schwefel vorhanden ist. — III. Der Naturkautschuk ist die metastabile Form. Er wird durch die Vulkanisation in eine andere, dichtere, träger reagierende Modifikation, das Vulkanisat, die stabile Form, umgewandelt. Die Vulkanisation sollte sich daher auch durch andere Stoffe als Schwefel bewerkstelligen lassen. — Die Interpretation von Wo. Ostwald, welcher die Schwefelaufnahme des Kautschuks als eine Folge der gegenseitigen Adsorption zweier disperser Phasen, des emulsoiden Kautschuks u. des in ihm in irgendeiner dispersen Form verteilten Kautschuks hält, kommt der Wahrheit nahe, ist aber nicht erschöpfend, weil der Übergang der metastabilen in die stabile Form von einer chemischen Veränderung der Eigenschaften begleitet ist. Die Hydrochloride sind nämlich nicht identisch. Das Hydrochlorid des gefällten u. nicht umgefällten Naturkautschuks wird von Chlf. aufgenommen, dasjenige des entschwefelten Vulkanisates ist darin vollkommen unl. Die elementare Zus. beider ist die gleiche, ihre Zersetzungspunkte aber sind verschieden. In strukturchemischer Beziehung ist bei beiden Formen ein Unterschied nicht erkennbar, wie durch Oxydation mit Ozon nachgewiesen werden konnte; indessen wird die stabile Form viel schwerer von Ozon angegriffen. — Die Löslichkeitsverhältnisse der metastabilen und der stabilen Form sind sehr verschieden; eine einigermaßen bekannte Probe dafür ist die folgende: Überschichtet man eine kleine Menge dünn ausgewalzten Naturkautschuks, ca. 1 g, mit einigen ccm CS_2, so zergeht derselbe sofort und liefert beim Durchrühren eine dicke, fadenziehende, leimige Lsg.; das entschwefelte ausgewalzte Vulkanisationsprod. verhält sich anders, es quillt auch stark auf, bleibt aber zusammenhängend flockig, nicht schleimige Fäden ziehend. — Dafür, daß das durch Aceton entschwefelte Vulkanisationsprod. sich nicht wieder heiß vulkanisieren läßt, wird folgende Erklärung gegeben: Nur die metastabile Form des Kautschuks hat diejenige kolloidale Beschaffenheit, nach Wo. Ostwald „emulsoide" Form, welche den Schwefel adsorbiert, wobei das Vulkanisationsprod. solche Zähigkeit und Elastizität erlangt, welche allgemein technisch als Norm angesehen werden. Die Lösung des Problems, *die Regeneration des Kautschuks aus vulkanisiertem Kautschuk* zu ermöglichen, beruht deshalb in erster Linie darauf, die stabile in

die metastabile Form zurückzuverwandeln. Die Entfernung des Schwefels tritt theoretisch eigentlich in zweite Linie, obwohl man praktisch auf die Herauslösung des kolloid gebundenen Schwefels zuerst Rücksicht nehmen muß. Wenn der kolloid adsorbierte Schwefel aus dem Vulkanisat nicht vorher entfernt wird, findet durch die bei der Regeneration eine Rolle spielende Wärme Nachvulkanisation statt. Nach der Erfahrung des Vfs. ist zwar die Rückumwandlung der stabilen in die metastabile Form in mehr oder minder vollkommenem Grade möglich. Die Schwierigkeit besteht hauptsächlich darin, die dem natürlichen Kautschuk innewohnenden kolloidalen Eigenschaften zu erzeugen. Die Entfernung des durch Nachvulkanisation gebundenen Schwefels ist sehr schwer. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1196 bis 1201. 20/5. [9/5.] Chem. Inst. Univ. Kiel.) BLOCH.

M. M. Richter, *Über die Existenz des Trischwefelchlorids, S_3Cl_2.* Anorganische Schwefelchloride verhalten sich — namentlich anorganischen Substanzen gegenüber — oft wie ein Gemisch von verschiedenen Chloriden, z. B. Thionylchlorid wie ein Gemisch von Schwefelchlorid und Sulfurylchlorid. Bei der *Einw. von Schwefelchlorür, S_2Cl_2, auf p-Chlorphenol* verhält sich das *Schwefelchlorür wie ein Gemisch von Schwefelchlorid und Trischwefelchlorid:* $2S_2Cl_2 = SCl_2 + S_3Cl_2$. Es entstehen hierbei etwa hälftig 5,5′-Dichlor-2,2′-dioxydiphenylsulfid und das entsprechende Trisulfid. Wird bei der Rk. Schwefel verwendet, so steigt die Ausbeute an Trisulfid, weil das Schwefelchlorid, SCl_2, dann wieder Schwefelchlorür, S_2Cl_2, zu bilden vermag, welches dann weitere Mengen Trischwefelchlorid, S_3Cl_2, liefert. — Man ist auf Grund obiger Tatsache wohl berechtigt, die Existenz des Trischwefelchlorids, S_3Cl_2, in Lsg. anzunehmen.

5,5′-Dichlor-2,2′-dioxydiphenylsulfid, $C_{12}H_8O_2Cl_2S = [Cl\cdot(OH)C_6H_3]_2S$; aus p-Chlorphenol, gel. in CS_2, mit überschüssigem Schwefelchlorür, besser mit Schwefelchlorid, SCl_2, bei einstündigem Erwärmen auf 40—45°; zarte, flimmernde Nadeln (aus Bzl.); F. 174°; ll. in Ä., A., Alkalien, Ammoniak und Eg., unl. in W. — Dimethyläther, $C_{14}H_{12}O_2Cl_2S$; mit Dimethylsulfat dargestellt; derbe Krystalle (aus Eg.); F. 112°. — Dibenzoat, $C_{26}H_{16}O_4Cl_2S$; Nadeln (aus A. und wenig Bzl.); F. 145°; unl. in Ä. — *5,5′-Dichlor-2,2′-dioxydiphenyltrisulfid*, $C_{12}H_8O_2Cl_2S_3 = [Cl\cdot(OH)C_6H_3]_2S_3$; findet sich in der Mutterlauge des Monosulfids; undeutliche Krystalle (aus wenig Bzl.); F. 133°; leichter l. in CS_2 und in h. Bzl. als das Monosulfid. — Dibenzoat, $C_{26}H_{16}O_4Cl_2S_3$; voluminöse, mikrokrystallinische M. (aus CS_2); F. 145°; unl. in Ä. und A., ll. in h. Bzl., Bzn. und CS_2. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1024—25. 20/5. [3/4.] Privatlab. Karlsruhe i. B.) BLOCH.

M. M. Richter, *Über gemischte Xanthogensäureanhydride.* Die Einw. von Thionylchlorid auf Salze organischer SS. führt zu Säurechloriden. Die Rk. verläuft zweifellos in mehreren Phasen:

$$\text{I. } 2CH_3\cdot COONa + SOCl_2 = (CH_3\cdot CO)_2SO + 2NaCl,$$
$$\text{II. } (CH_3\cdot CO)_2SO + SOCl_2 = 2CH_3\cdot COCl + 2SO_2.$$

Der Vf. untersuchte die *Einw. von Thionylchlorid auf* Salze geschwefelter *Säuren.* Hierbei ergab sich z. B. bei der *Xanthogensäure*, daß die Rk. im Sinne der Gleichung I. beim gemischten Säureanhydrid stehen bleibt, und auch ein Überschuß von Thionylchlorid nicht zum Säurechlorid führt (vgl. III.). Diese Rk. ist

$$\text{III. } 2C_2H_5O\cdot CS\cdot SK + SOCl_2 = (C_2H_5O\cdot CS\cdot S)_2SO + 2KCl.$$

eine allgemeine und führt zu den noch unbekannten *gemischten Xanthogensäureanhydriden.* Die Vertreter dieser Klasse sind goldgelbe Fll., welche einen spezifischen, oft penetranten, mercaptanähnlichen Geruch besitzen und bei der Dest.

auch bei hohem Vakuum der Zers. anheimfallen. Das Äthylxanthogenessigsäureanhydrid z. B. zerfällt schon bei 40—45° der Hauptsache nach in CS_2 und Essigester (IV.). Zur Darst. ist es nötig, absolut chemisch reine Substanzen (mehrfach

IV. $C_2H_5O \cdot CS \cdot S \cdot COCH_3 = CS_2 + CH_3CO \cdot OC_2H_5$.

krystallisierte oder destillierte) anzuwenden und auf peinlichen Ausschluß von Feuchtigkeit und A. zu achten. Das Säurechlorid wird in der 8—10fachen Menge Schwefelkohlenstoff gel. und unter Kühlung, so daß 30° nicht überschritten werden, etwas mehr als die berechnete Menge Xanthogenat in möglichst feingepulvertem Zustande allmählich zugegeben.

Äthylxanthogenschwefligsäureanhydrid, $C_6H_{10}O_3S_5 = (C_2H_5O \cdot CS \cdot S)_2SO$; aus Thionylchlorid in CS_2 und äthylxanthogensaurem Kalium bei höchstens 30°; goldgelbe, stark lichtbrechende Fl.; riecht intensiv nach schwefliger S.; ll., unl. in W.; schwerer als W.; gibt mit Anilin in alkoh. Lsg. Xanthogenanilid u. Diphenylthioharnstoff; sehr empfindlich gegen Alkalien (B. von Schwefligsäureester mittels des A. der Xanthogensäure). — *Methylxanthogenschwefligsäureanhydrid*, $C_4H_6O_3S_5 = (CH_3O \cdot CS \cdot S)_2SO$; mit methylxanthogensaurem K dargestellt; gelbe, lichtbrechende Fl.; riecht nach schwefliger S.; sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit; erstarrt nach einigen Tagen krystallinisch; die Krystalle schm. bei Handwärme. — *Äthylxanthogenphosphorsäureanhydrid*, $C_9H_{15}O_4S_6P = (C_2H_5O \cdot CS \cdot S)_3PO$; aus Phosphoroxychlorid in CS_2 und äthylxanthogensaurem K nach einstündigem Erwärmen bei 40—45°; goldgelbe, lichtbrechende Fl. von unangenehmem Geruch. — *Äthylxanthogenessigsäureanhydrid*, $C_5H_8O_3S_2 = C_2H_5O \cdot CS \cdot S \cdot COCH_3$; aus Acetylchlorid in CS_2 und äthylxanthogensaurem K bei höchstens 30°; gelbe, leicht bewegliche und lichtbrechende Fl. von eigenartigem, scharf saurem und mercaptanähnlichem Geruch; schwerer als W.; siedet im Vakuum von 12 mm unter völliger Zers. und B. von Äthylpolysulfiden. — *Äthylxanthogenbenzoesäureanhydrid*, $C_{10}H_{10}O_2S_2 = C_2H_5O \cdot CS \cdot S \cdot COC_6H_5$; aus Benzoylchlorid in CS_2 und äthylxanthogensaurem K bei 40°; goldgelbe, lichtbrechende, fast geruchlose Fl. — *Äthylxanthogenbenzolsulfosäureanhydrid*, $C_9H_{10}O_3S_3 = C_2H_5O \cdot CS \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$; aus Benzolsulfosäurechlorid in CS_2 und äthylxanthogensaurem Kalium bei 40—42° nach einer halben Stunde; gelbe, lichtbrechende, fast geruchlose Fl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1026—29. 20/5. [3/4.] Privatlab. Karlsruhe i. B.) BLOCH.

Oskar Widmann, *Nachtrag zu meiner Mitteilung: Über das Benzoylphenyloxydoäthan, ein drittes Isomeres des Dibenzoylmethans.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 477; C. **1916**. I. 736.) RUHEMANN u. WATSON (Journ. Chem. Soc. London **85**. 456; C. **1904**. I. 1439) haben gezeigt, daß das „Dibenzoylmethan" von LÖWENHEIM nicht die Zus. $C_{15}H_{12}O_2$, sondern $C_{17}H_{16}O_2$ hat u. das o-Äthyldibenzoylmethan ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1023. 20/5. [3/4.].) SCHMIDT.

F. Ullmann, *Berichtigung zu der Abhandlung von F. Ullmann und H. Bincer: Über die 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure.* (Vgl. ULLMANN, BINCER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 732; C. **1916**. I. 979.) Die erwähnte Abhandlung wird durch einige Literaturangaben ergänzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1213. 20/5. [3/3.].) SCHMIDT.

Em. Bourquelot und **A. Aubry**, *Biochemische Synthese eines Galaktosids des Saligenins, des β-Salicylgalaktosids.* (Vgl. BOURQUELOT und HÉRISSEY, C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1790; C. **1913**. II. 425.) Zur Darst. des neuen β-Galaktosids ließen Vff. 5 g Emulsin 3 Monate lang bei gewöhnlicher Temp. auf eine Lsg. von 9 g Galaktose und 180 g Saligenin in 90 g W. und Aceton ad 450 ccm einwirken. Die Aufarbeitung des Reaktionsprod. führte zu einem amorphen β-Sali-

cylgalaktosid, $[\alpha]_D = -11^\circ 3'$ (0,184 g gel. in 5 ccm W.); 1 g reduziert FEHLINGsche Lsg. wie 0,334 g Galaktose oder 0,320 g Glucose. Gibt mit konz. H_2SO_4 eine lebhaft rote, mit $FeCl_3$ eine schön violette, mit einer Maceration von Russula delica an der Luft eine gelbe, allmählich in Braunrot übergehende Färbung. Die beiden letzteren Rkk. beweisen, daß die Phenolgruppe des Saligenins bei der Glucosidifizierung frei geblieben ist. Das *β*-Salicylgalaktosid wird durch 3%ig. H_2SO_4 unter Druck bei 107° in Saliretin und Galaktose, durch Emulsin bei gewöhnlicher Temp. in Galaktose und Saligenin zerlegt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 273 bis 279. 1/5.) DÜSTERBEHN.

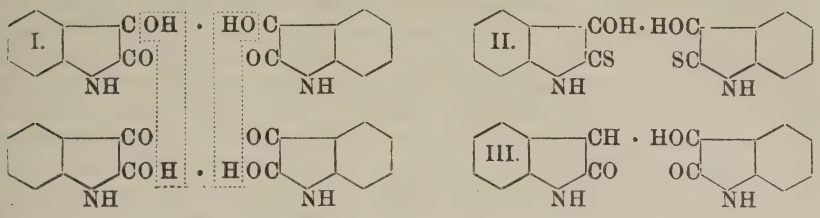
E. Léger, *Die isomeren Acetylderivate des Nataloins und Homonataloins.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1189; C. **1914**. II. 38.) Wird das *δ-Homonataloin*, $[\alpha]_D = -110^\circ 8'$, aus 60%ig. A. (15—17 ccm pro g) umkrystallisiert, so gelangt man zu einem Prod. vom $[\alpha]_D^{21} = -146^\circ 5'$ (p = 1); das Ausgangsprod. dürfte rac. Homonataloin enthalten haben. — Vf. versuchte, ein der der *γ*-Pentaacetylglucose entsprechendes Pentaacetylnataloin zu erhalten, indem er Nataloin der Einw. von Essigsäureanhydrid in Ggw. von $ZnCl_2$ unterwarf, jedoch entstanden hier die gleichen Reaktionsprodd. wie bei der Acetylierung in Ggw. von Na-Acetat. Der einzige Unterschied war der, daß die *β*- und *γ*-Acetate eine gelbe Farbe zeigten, was bei Verwendung von Na-Acetat nicht der Fall war. — Bei der Beurteilung der Art der Isomerie der 3 Pentaacetylderivate des Nataloins und Homonataloins scheiden die *β*-Derivate als Racemkörper aus. Zur weiteren Aufklärung der Isomerie der *γ*- und *δ*-Derivate war es zunächst notwendig, ein möglichst reines *δ-Pentaacetylnataloin* darzustellen. Zu diesem Zweck wurden die krystallinischen Derivate durch absol. A. abgeschieden, worauf die Mutterlauge im Vakuum zur Trockne gedampft und der Rückstand in Essigsäure aufgenommen wurde. Die rote Lsg. wurde vorsichtig mit W. versetzt, wobei der rote Körper in den ersten Fraktionen mitniedergerissen wurde. Sobald die Fl. nur noch eine rosa Farbe zeigte, wurde sie mit Tierkohle behandelt und das Filtrat mit viel W. gefällt. Der an der Luft getrocknete Nd. bildet ein blaßgelbes, wasserfreies Pulver, welches sich bei 100—105° in eine gelbe, durchscheinende M. verwandelt, $[\alpha]_D^{18-20} = -42^\circ 5'$, $-43^\circ 4'$, $-44^\circ 4'$ (in Essigsäure, p = 1), während das *γ*-Acetylnataloin ein $[\alpha]_D$ von -50° besitzt. Das *γ*-Acetylhomonataloin zeigte das $[\alpha]_D = -52^\circ 4'$, das *δ*-Acetylhomonataloin ein $[\alpha]_D$ von $-46^\circ 1'$ und $-47^\circ 8'$. Unter Berücksichtigung der amorphen Natur der *δ*-Acetylderivate kann man aus den obigen $[\alpha]_D$-Werten schließen, daß die *γ*- und *δ*-Derivate vielleicht dasselbe Drehungsvermögen besitzen. Die Isomerie der *γ*- und *δ*-Acetate des Nataloins und Homonataloins ist demnach nicht wie bei den Acetylglucosen stereochemischer Natur, vielmehr ist anzunehmen, daß es sich hier um verschiedene allotrope Formen handelt.

Das *β*-Acetylderivat des rac. Nataloins ist nunmehr das *d,l-Pentaacetylnataloin*, entsprechend dem d,l-Nataloin, das *γ*-Pentaacetylnataloin wird jetzt als *α*-, das *δ*-Pentaacetylnataloin als *β-Pentaacetylnataloin* bezeichnet. Die gleichen Änderungen in den Vorzeichen sind bei den entsprechenden Derivaten des Homonataloins einzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 506—8. [3/4.*]; Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 313—17. 16/5.) DÜSTERBEHN.

Léon Lefèvre, *Über die wahrscheinliche Identität des Indins von Laurent mit dem Isoindigo von Wahl und Bagard.* Es wird vom Vf. auf die höchstwahrscheinliche Identität dieser beiden Körper hingewiesen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 111—13. April. [28/1.].) DÜSTERBEHN.

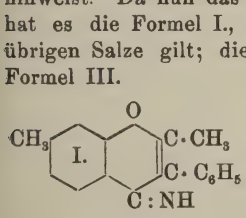
Léon Lefèvre, *Über die Konstitution des Isatyds und Isatans.* Vf. legt dar, daß die von HELLER für das *Isatyd* aufgestellte Formel (Ber. Dtsch. Chem. Ges.

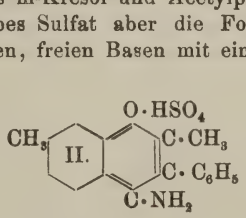
37. 938; C. **1904**. I. 1216) die Eigenschaften und Rkk. dieses Körpers nicht erklärt. Für wahrscheinlicher hält Vf. die Formel I., welche ohne weiteres die B. von Indin und Isatin durch einfache Wasserabspaltung:

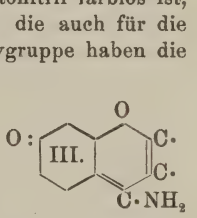


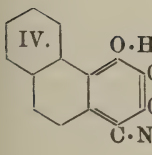
erklärt. Ebenso gestattet die Formel I. eine einfache Erklärung für die anderen Rkk., so die B. des Isatyds aus Dioxindol und Isatin oder durch Oxydation von Dioxindol, seine Reduktion zu 2 Mol. Dioxindol, seine Spaltung in Isatin und Dioxindol durch KOH u. vor allem die B. des *Disulfisatyds*, $C_{16}H_{12}O_2N_2S_2$ (II.). Eine weitere Stütze für die obige Isatydformel liegt in dem Verhalten des Isatins gegenüber den Reduktionsmitteln. Stets wird die nicht an N gebundene CO-Gruppe reduziert. Es liegt daher nahe, auch für das Isatid u. Isatan, welche auch durch direkte Reduktion des Isatins erhalten werden können, eine analoge Formulierung anzunehmen. Dem *Isatan* käme dann die Formel III. zu. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 113—16. April. [28/1.].) DÜSTERBEHN.

Brojendra Nath Ghosh, *Eine Synthese von Flavonen.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **107**. 1051; C. **1915**. II. 744) Wie die Acylessigester können auch Acylacetonitrile mit Phenolen kondensiert werden, wobei Imine entstehen, die beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in Flavone übergehen. Die Nitrile sind reaktionsfähiger als die Ester; so kann Acetyl-α-phenylacetonitril mit m-Kresol kondensiert werden, das mit Estern nicht reagiert. Eine Methyl- oder Oxygruppe im Phenol begünstigt die Rk., besonders in m-Stellung; sind beide m-Stellungen zur Phenolgruppe besetzt, so wird die Rk. gehemmt. Andere Substituenten verhindern die Kondensation. Als Kondensationsmittel wurden H_2SO_4, HCl und $POCl_3$ angewendet, die sich in den einzelnen Fällen als verschieden günstig erwiesen. Die Prodd. sind zum Teil gefärbt, geben aber alle gefärbte Salze, was auf chinoide Konstitutionen hinweist. Da nun das Prod. aus m-Kresol und Acetylphenylacetonitril farblos ist, hat es die Formel I., sein gelbes Sulfat aber die Formel II., die auch für die übrigen Salze gilt; die gefärbten, freien Basen mit einer 7-Oxygruppe haben die Formel III.









Experimentelles. *4-Imino-7-oxy-3-phenyl-2-methyl-γ-benzopyran*, $C_{16}H_{13}O_2N$, aus dem Sulfat in A. und wss. Natriumacetat, braune Prismen mit $^1/_2$ H_2O aus verd. A., F. 221° (Zers.). — Sulfat, $C_{16}H_{13}O_2N,H_2SO_4$, aus 4 g Resorcin und 5 g Acetylphenylacetonitril in 15 ccm H_2SO_4 beim Stehen über Nacht, gelbe Nadeln aus sehr verd. H_2SO_4, F. 246°; die gelbe Lsg. in verd. NaOH fluoresciert grün; färbt alkoh. $FeCl_3$ violett. — Perchlorat, $C_{16}H_{13}O_2N \cdot HClO_4$, gelbe Nadeln, explodiert beim Erhitzen. — Pikrat, $C_{16}H_{13}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$, orangegelbe Nadeln, F. 227°. —

Acetylderivat, $C_{18}H_{15}O_3N$, gelbliche Nadeln mit $^1/_2 H_2O$ aus verd. A., F. 135°. — *Benzoylderivat*, $C_{23}H_{17}O_3N$, farblose Nadeln mit $^1/_2 H_2O$ aus A., F. 178—179°. — Das Imin liefert bei 2-stdg. Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 *7-Oxy-3-phenyl-2-methyl-γ-benzopyron.* — *4-Imino-7,8-dioxy-3-phenyl-2-methyl-γ-benzopyran*, $C_{16}H_{13}O_3N$, aus 4 g Pyrogallol und 5 g Acetylphenylacetonitril in 15 ccm H_2SO_4, dunkelbraune Prismen mit $^1/_2 H_2O$, F. 142° (Zers.) nach dem Schrumpfen bei 125°, färbt alkoh. $FeCl_3$ grün, reduziert w. ammoniakal. $AgNO_3$, gibt ein braunes Na-Salz. — *Acetylderivat*, $C_{20}H_{17}O_5N$, gelbliche Nadeln aus A., F. 194°. — Bei 4-stdg. Kochen des Imins mit 10%ig. H_2SO_4 entsteht *7,8-Dioxy-3-phenyl-2-methyl-γ-benzopyron.* — *4-Imino-3-phenyl-2-methyl-1,4-α-naphthapyransulfat*, $C_{20}H_{15}ON \cdot H_2SO_4$ (IV.) aus 3 g α-Naphthol und 5 g Acetylphenylacetonitril in 10 ccm H_2SO_4, orange Nadeln aus Eg. + verd. H_2SO_4, F. 174° (Zers.); die freie Base bildet bräunliche Prismen mit $^1/_2 H_2O$ aus verd. A., F. 162°; liefert bei 3-stdg. Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 *3-Phenyl-2-methyl-1,4-α-naphthapyron.* — *4-Imino-3-phenyl-2,7-dimethyl-γ-benzopyran*, $C_{17}H_{15}ON$ (I.), farblose Nadeln aus verd. A, F. 89°; das Sulfat, $C_{17}H_{15}ON \cdot H_2SO_4$, entsteht aus 4 g m-Kresol und 5 g Acetylphenylacetonitril in 15 ccm H_2SO_4, gelbe Prismen aus Eg. + verd. H_2SO_4, F. 122° (Zers.); liefert beim 3-stdg. Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 *3-Phenyl-2,7-dimethyl-γ-benzopyron*, $C_{17}H_{14}O_2$, Nadeln aus A., F. 155°; ll. in A., Bzl., Eg., wl. in PAe., unl. in W., die farblose Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert hellblau.

Formylphenylacetonitril, aus 58,5 g Phenylacetonitril u. 11,5 g Na in A. bei langsamem Zusatz von 40 g Ameisensäureäthylester unter guter Kühlung; nach 1-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temp. kocht man 2 Stdn. — *4-Imino-7-oxy-3-phenyl-γ-benzopyran*, $C_{15}H_{11}O_2N$, hellgelbe Nadeln mit 1 H_2O aus verd. A., F. 226°. — Hydrochlorid, $C_{15}H_{11}O_2N \cdot HCl$, aus 3 g Resorcin u. 4 g Formylphenylacetonitril in 20 ccm $POCl_3$ bei 50°, stumpfgelbe Nadeln mit 1 H_2O aus Eg. + verd. HCl, F. 215° (Zers.) nach dem Schrumpfen bei 205°; färbt alkoh. $FeCl_3$ violett; die Lsg. in wss. NaOH ist gelbbraun. Perchlorat, $C_{15}H_{11}O_3N \cdot HClO_4$, hellgelbe Nadeln. — *Acetylderivat*, $C_{17}H_{13}O_3N$, farblose Nadeln aus Alkohol, F. 186° (Zersetzung). — *Benzoylderivat*, $C_{22}H_{15}O_3N$, farblose Nadeln mit 1 H_2O aus PAe., F. 136°. — Das Hydrochlorid gibt bei 3-stdg. Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 *7-Oxy-3-phenyl-γ-pyron.* — *4-Imino-7,8-dioxy-3-phenyl-γ-benzopyran*, $C_{15}H_{11}O_3N$, aus 4 g Pyrogallol und 4 g Formylphenylacetonitril bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen mit 20 ccm $POCl_3$ auf 50—60°, gelbe Nadeln mit 1 H_2O aus verd. Eg., F. 220° nach dem Schrumpfen bei 208°. — *Acetylderivat*, $C_{19}H_{15}O_5N$, fast farblose Nadeln mit 1 H_2O, F. 171°. — *7,8-Dioxy-3-phenyl-γ-benzopyron*, $C_{15}H_{10}O_4$, aus 3 g 4-Imino-7,8-dioxy-3-phenyl-γ-benzopyran bei 3-stdg. Kochen mit 30 ccm 10%ig. H_2SO_4, gelbe Nadeln mit 2 H_2O aus verd. A., F. 215°; die alkal. Lsg. ist braun; die gelbe Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert grün. — *Acetylderivat.* $C_{19}H_{14}O_6$, farblose Nadeln mit 1 H_2O aus A., F. 184°. — *4-Imino-3-phenyl-1,4-α-naphthapyran*, $C_{19}H_{13}ON$, stumpfgelbe Prismen mit 1 H_2O, zers. sich bei 115—130°, fluoresciert in verd. A. grün. — Hydrochlorid, $C_{19}H_{13}ON \cdot HCl$, aus 3 g α-Naphthol und 3 g Formylphenylacetonitril in 6 ccm Eg. bei 1-stdg. Einleiten von HCl, gelbe Nadeln mit 1 H_2O aus Eg. + HCl, F. 135° (Zers.); gibt beim Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 *3-Phenyl-1,4 α-naphthapyron*, $C_{19}H_{12}O_2$, gelbliche Nadeln mit $^1/_2 H_2O$ aus A., F. 169 bis 170°. — *4-Imino-7-oxy-3-phenyl-5-methyl-γ-benzopyran*, $C_{16}H_{13}O_2N$, aus 2 g Orcin u. 2 g Formylphenylacetonitril beim Erwärmen mit 20 ccm $POCl_3$, hellgelbe Nadeln mit 1 H_2O aus A., F. 235° nach dem Schrumpfen bei 227°, zers. sich bei 241°, färbt alkoh. $FeCl_3$ gelbgrün; beim Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 entsteht *7-Oxy-3-phenyl-5-methyl-γ-benzopyron*, $C_{16}H_{12}O_3$, gelbliche Nadeln mit 2 H_2O aus A., F. 224° nach dem Schrumpfen bei 218°, die gelbe Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert dunkelgrün.

Benzoylphenylacetonitril, aus 11,5 g Na in A. und 58 g Phenylacetonitril bei langsamem Zusatz von 75 g Benzoesäureester unter starkem Schütteln; man arbeitet sonst wie bei der Formylverb. — *4-Imino-7-oxy-2,3-diphenyl-γ-benzopyran*, $C_{21}H_{15}O_2N$,

gelbe Nadeln aus A., F. 290°. — Hydrochlorid, $C_{21}H_{15}O_2N \cdot HCl$, aus 3 g Resorcin und 5 g Benzoylphenylacetonitril in 5 ccm Eg. bei 5—6-stdg. Einleiten von HCl unter Kühlung, rote Nadeln mit 1 H_2O, F. 286° nach dem Schrumpfen bei 280°. — *Acetylderivat*, $C_{23}H_{17}O_3N$, farblose Nadeln mit $^1/_2$ H_2O aus A., F. 215°. — *7-Oxy-2,3-diphenyl-γ-benzopyron*, $C_{21}H_{14}O_3$, aus 3 g 4-Imino-7-oxy-2,3-diphenyl-γ-benzopyran bei 2 stdg. Kochen mit 30 ccm 10%ig. H_2SO_4, farblose Nadeln aus A., F. 288°; wird durch 4-stdg. Kochen mit 33%ig. KOH in Desoxybenzoin u. β-Resorcylsäure gespalten. — *Acetylderivat*, $C_{23}H_{16}O_4$, farblose Blättchen mit 1 H_2O aus Eg., F. 222°. — *4-Imino-7,8-dioxy-2,3-diphenyl-γ-benzopyran*, $C_{21}H_{15}O_3N$, aus 3 g Pyrogallol u. 5 g Benzoylphenylacetonitril, gelbe Nadeln mit $^1/_2$ H_2O aus verd. A., F. 179—180°; färbt alkoh. $FeCl_3$ grün; beim Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 entsteht *7,8-Dioxy-2,3-diphenyl-γ-benzopyron*, $C_{21}H_{14}O_6$, farblose Nadeln aus A., F. 185°, l. in A., Bzl., Eg., unl. in PAe., W.; färbt alkoh. $FeCl_3$ grün. — Bei dem Vers., Resorcin und Benzoylphenylacetonitril durch H_2SO_4 zu kondensieren, wurde nur Benzoylphenylacetamid erhalten.

4-Imino-7-oxy-2-phenyl-γ-benzopyran, $C_{15}H_{11}O_2N$, aus 3,5 g Benzoylacetonitril u. 3,5 g Resorcin in 15 ccm H_2SO_4 beim Stehen, gelbbraune Prismen mit $^1/_2$ H_2O aus A., zers. sich bei 185—235°, l. in A., Eg., wl. in Bzl., unl. in PAe., fluoresciert in A. grün, färbt alkoh. $FeCl_3$ violett; bei 3-stdg. Kochen mit 30%ig. KOH entstehen Acetophenon und β-Resorcylsäure. — Pikrat, $C_{15}H_{11}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$, orange Nadeln, F. 238°. — *7-Oxy-2-phenyl-γ-benzopyron*, farblose Nadeln aus A., F. 243°, entsteht aus der Iminoverb. beim Kochen mit 5%ig. NaOH unter NH_3-Entw. — *4-Imino-2-phenyl-1,4-α-naphthapyran*, $C_{19}H_{13}ON$, bräunliche Prismen aus A., zers. sich bei 138—148°, gibt beim Kochen mit 5%ig. wss. NaOH *2-Phenyl-1,4-α-naphthapyron*, Nadeln aus A., F. 153°. — Sulfat, $C_{19}H_{13}ON \cdot H_2SO_4$, aus 4 g Benzoylacetonitril u. 4 g α-Naphthol in 20 ccm H_2SO_4, Prismen aus A. + verd. H_2SO_4, zers. sich bei 185—215°. — Pikrat, $C_{19}H_{13}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$, orange Nadeln, F. 274° (Zers.). — *4-Imino-7,8-dioxy-2-phenyl-γ-benzopyran*, $C_{15}H_{11}O_3N$, aus 4 g Benzoylacetonitril u. 4 g Pyrogallol in 20 ccm H_2SO_4, braune Prismen mit 1 H_2O aus A., zers. sich bei 145 bis 165°, färbt alkoh. $FeCl_3$ grün; die alkal. Lsg. ist rot. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 105—22. Jan. 1916. [30/11. 1915.] London. Univ.-College. Org. Lab.) FRANZ.

Physiologische Chemie.

S. B. Schryver, *Untersuchungen über die Erscheinungen der Flockungsbildungen.* Teil III. *Weitere Untersuchungen über das Cholatgel.* (Teil II: Proc. Royal Soc. London. Serie B. **87**. 366; C. **1914**. I. 2112.) Nachdem Vf. früher ein Parallelgehen der narkotischen und cytolytischen Wrkg. verschiedener organischer Substanzen mit Hemmungsfähigkeit der Cholatgelbildung nachgewiesen hatte, wird gezeigt, daß dieser Parallelismus bei den gleichen Substanzen auch für das Gelverwitterungsvermögen besteht. Im einzelnen ergab sich dies in der abfallenden Reihenfolge: Chloroform, Chloralhydrat und Amylalkohol, sek. Amylalkohol, Methylpropylketon, Propylurethan, tert. Amylalkohol, Butylalkohol, Isobutylalkohol, Urethan, Methylurethan, Propylalkohol, Isopropylalkohol, Acetonitril, Äthylalkohol. Die Gelbildung aus Natriumcholatlsgg. durch Ca-Salze ($CaCl_2$) wird gehemmt durch NaCl, $MgCl_2$ und andere Chloride. Dieselben Salze verursachen auch eine Erosion des Gels, doch kann diese Wrkg. durch Zugabe relativ kleiner Mengen Ca-Salze antagonisiert werden. Um den Parallelismus zwischen den biologischen Wrkgg. organischer Substanzen und der antagonistischen Wrkg. anorganischer Salze auf der einen Seite und der Wrkg. dieser Substanzen auf das Cholatgel andererseits zu erklären, nimmt Vf. an, daß die Zellmembran oder das Cytoplasma aus einem heterogenen System von Lipoiden, Proteinen usw. besteht, zusammengehalten in

einem Magma, das eine gelbildende Substanz mit physikalischen Eigenschaften enthält ähnlich denen der Cholate. Auf Grund einer solchen Hypothese kann die biologische Wrkg. verschiedener Substanzen in zufriedenstellenderer Weise erklärt werden als durch die „Lipoid"-Theorie von MEYER und OVERTON. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **89**. 176—83. 1/4. 1916. [15/11. 1915.] Imperial College of Science.) FRANCK.

Eduard Kunz, *Über Pentosane und die sogenannten Furfuroide.* Zur Nachprüfung der Angaben von CROSS und BEVAN über die neben eigentlichen Pentosanen vorkommenden furolliefernden Substanzen anderer Konstitution wurden Verss. an zerkleinerten Gerstenspelzen, die mit sehr verd. k. HCl, dann mit A. und Ä. extrahiert waren, angestellt. Stoffe von der von den genannten zeitweise angenommenen Struktur von Pentosemonomethylenäthern, $C_5H_8O_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2$, können nicht vorhanden sein, denn nach Spaltung durch Erhitzen mit Säuren unter verschiedenen Bedingungen konnte in den Destillaten mit der RIMINIschen Rk. kein CH_2O nachgewiesen werden. Das Vork. zweier Formen von Furfurolbildnern, echten Pentosanen und Furfuroiden im Sinne BRAUNS (Pharmaceutisch Weekblad **46**. 326; C. **1909**. I. 1608), konnte bestätigt werden. Annähernde Trennung gelingt durch mehrstündiges Kochen mit 2%ig. H_2SO_4; der dabei in Lsg. gehende Körper war *Arabinose*. Der Rückstand ließ sich, am besten durch Kochen mit 1%ig. H_2SO_4 unter Druck von 3—4 Atmosphären, zu rund 90% hydrolysieren, wobei ebenfalls Arabinose entstand. Die erhaltene Lsg. liefert mit Hefe keine wahre alkoh. Gärung. Ihre Muttersubstanzen müssen ebenfalls Pentosane sein; sie sind aber unzweifelhaft mit den typischen Furfuroiden der Biertreber identisch, und es ist anzunehmen, daß auch die anderen aus der gleichen Ursache, wie diese, für etwas anderes als Pentosane gehaltenen natürlich vorkommenden furfurolliefernden Substanzen (Furfuroide u. Oxycellulosen) Pentosankomplexe in sich schließen. In den bei ihrer Aufschließung erhaltenen Lsgg. findet sich noch eine Reihe anderer Substanzen, Eiweißkörper, freie SS. und deren Abkömmlinge, Furol und andere Abbauprodd., die möglicherweise die Phloroglucinreaktion störend beeinflussen. (Biochem. Ztschr. **74**. 312—39. 18/5. [7/3.] München. Gärungschem. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule.) SPIEGEL.

V. Peglion, *Über die Biologie von Exoascus deformans und über Mittel zur Bekämpfung der Pfirsichlepra.* Eingehende biologische Beschreibung. Die durch Exoascus deformans bedingte Pfirsichlepra wird mit Vorteil durch eine Spritzfl. aus 2 kg $CuSO_4$, 1 kg Ätzkalk, 0,2 kg NH_4Cl in 100 kg W. oder durch Ca-Polysulfidlsg. bekämpft. Von Wichtigkeit ist die Behandlungszeit und Behandlungsdauer. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 200—18. [März.] Bologna. Biolog. Lab. d. landwirtsch. Hochschule.) GRIMME.

Gunnor Blix, *Über der Wassergehalt des Blutes.* Reihenunterss. nach BANGS Mikromethode zur Verfolgung der Schwankungen, namentlich unter physiologischen Bedingungen, am Kaninchen. Im Hunger steigt die Trockensubstanz konstant um etwa 11%, meist gleichmäßig in den ersten zwei Tagen, um dann konstant zu bleiben. Ungefähr um den gleichen Betrag vermindert sich die Trockensubstanz sowohl bei gut ernährten als bei Hungertieren nach Zufuhr von W., von dem 25 ccm dieselbe Wrkg. hervorbrachten wie 150 ccm, nur daß nach der kleineren Menge das Maximum des Wassergehaltes im Blute schneller (nach $^1/_2$—$2^1/_2$ gegen $4^1/_2$—$7^1/_2$ Stdn.) eintritt. Bei Sublimatnephritis tritt Hydrämie auf, auch bei fehlen-

der Aufnahme von W. und trotz vermehrter Harnausscheidung. (Biochem. Ztschr. **74**. 302—11. 18/5. [5/3.] Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

G. **Quagliariello** und **G. Becchini**, *Chemisch-physikalische Untersuchungen über tierische Flüssigkeiten. X. Änderung des Brechungsindex von Blutserum im Verlaufe der Dialyse.* Fortsetzung früherer Arbeiten BOTTAZZIS (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 49; C. **1908**. II. 1110). Es ergab sich, daß das Gewicht im Verlaufe der Dialyse zunahm, um nach etwa 16 Tagen konstant zu bleiben, bedingt durch den osmotischen Druck der vorhandenen Kolloide. Die Refraktion geht damit nicht konform, so daß der augenscheinlichen Ausflockung u. Fällung des Globulins keine ausgesprochene Wrkg. zugesprochen werden kann. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. 354—59. 5/3.) GRIMME.

Ivar Bang, *Über die Verteilung des Reststickstoffs zwischen Blutkörperchen und Plasma.* Verss. an Kaninchen vor und nach einer Hungerperiode bestätigen die früher (Biochem. Ztschr. **72**. 114; C. **1916**. I. 255) an gut genährten Tieren festgestellte Verteilung. Nach Hunger steigt der gesamte Rest-N, ausschließlich durch die Harnstofffraktion. Die Verteilung der Aminosäuren zwischen Blutkörpern und Serum zugunsten jener bleibt auch nach dem Hunger, deren Gesamtgehalt bleibt dabei unverändert, was für eine Abgabe seitens der Organzellen spricht. Die Steigerung nach Verfütterung von Aminosäuren an diesen im Blute kommt fast ausschließlich dem Serum zugute. (Biochem. Ztschr. **74**. 294—97. 18/5. [5/3.] Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Filippo Bottazzi, *Neuere Untersuchungen über die gestreiften und glatten Muskeln warmblütiger Tiere. I. Einwirkung der Respirationsgase auf Zwerchfellteile.* Nach eingehender Literaturbesprechung berichtet Vf. über seine Verss. betreffs des Einflusses von CO_2 auf die neuromuskulare Leitfähigkeit, auf den Ton der Zwerchfellteile u. über die Höhe der in langen Intervallen erzeugten Kontraktionen. Das Anschwellen und Abklingen der Muskelschwingungen ist an graphischen Bildern beschrieben, betreffs derer auf das Original verwiesen werden muß. Eine absolute Steigerung durch Einw. von CO_2 konnte nicht erwiesen werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 275—84. 5/3. Neapel. Inst. f. experimentelle Physiologie d. Univ.) GRIMME.

F. Bottazzi und **A. Craifaleanu**, *Untersuchungen über das Nervengewebe. I. Chemische und physikalisch chemische Eigenschaften der Nervenflüssigkeit.* Systematische Unterss. der Fll. aus Rinderhirnen. Je nach der Anordnung der Versuche wurden ganze Gehirne, die graue und die weiße Hirnsubstanz getrennt für sich, mit der gleichen Gewichtsmenge Quarzsand gleichmäßig verrieben und dann durch Zusatz von Kieselgur zur Paste verarbeitet. Auspressen der erhaltenen M. in einer BUCHNERschen Presse bei 300 Atm. Druck. Die trübe Fl. bei 4000 Umdrehungen zentrifugieren. Es resultierten eine hellgelbe Fl., *Nervenflüssigkeit* und eine graue, viscose Schicht, welche u. Mk. sich als feinste Emulsion feinstverteilter Myelinsubstanz in wenig Nervenflüssigkeit erwies. Die bei der exakten Unters. erhaltenen Werte sind in den Tabellen angegeben.

Es lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die Nervenflüssigkeit der grauen Hirnsubstanz hat höheren Brechungsindex, höhere Viscosität, größere Oberflächenspannung und größeren Gehalt an N und P, als die der weißen. Bei der elektrischen Leitfähigkeit, der Gefrierpunktserniedrigung, Trockensubstanz, D. und Ionenkonzentration liegen die Verhältnisse umgekehrt. Die Grauhirnflüssigkeit ähnelt in bezug auf elektrische Leitfähigkeit, Gefrierpunktserniedrigung u. Ionen-

Nervenflüssigkeit aus	N (17,5°)	K (37°)	Δ (0°)	Ausflußzeit (t 15°)	Oberflächenspannung (15°)	Trockensubstanz. %
Gesamthirn	1,344 44	196 × 10·⁴	0,682	5′ 9″	0,746	6,57
Weißer Hirnsubstanz .	1,342 77	191 × 10·⁴	0,74	3′ 9″	0,747	6,16
Grauer Hirnsubstanz .	1,343 42	174 × 10·⁴	0,65	4′ 14″	0,754	6,11

Nervenflüssigkeit aus	N %	Protein. %	D.	P %	Koagulationstemp.	Konzentration des H· ($C_{H^·}$)
Gesamthirn	0,766	4,78	1,025	—	—	—
Weißer Hirnsubstanz .	0,602	1,027	1,027	0,080	43—73°	9,14 × 10·⁷
Grauer Hirnsubstanz .	0,669	1,023	1,023	0,084	—	7,59 × 10·⁷

konzentration mehr dem Blutserum, als die Weißhirnflüssigkeit. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **25**. I. 73—79. 16/1.) GRIMME.

Gustavo Leone, *Über die antagonistische Wirkung des Jods und des Benzols auf das Blut.* Es wurden Verss. an erwachsenen Kaninchen angestellt, denen Jod in organischer Bindung (Protojodin) und Bzl. teils für sich, teils nacheinander, teils gleichzeitig oder im Gemisch injiziert wurden. Außer den weißen Blutkörperchen und deren prozentischer Zus. aus Lymphocyten, großen mononucleären, polynucleären neutrophilen und eosinophilen Zellen wurden auch die roten und die Blutplättchen bestimmt. Das J in der gewählten Verb. rief ebenso, wie es von anorganischem bekannt ist, eine Vermehrung der Leukocyten und besonders der mononucleären hervor. Diese ist aber vorübergehender Natur, kann daher nicht auf vermehrter Neubildung, sondern nur auf stärkerem Eintritt in das strömende Blut beruhen. Bzl. ist dagegen ein wahres Leukocytengift, unter dessen Einw. die Leukocyten, und zwar ausschließlich die polynucleären neutrophilen, zum erheblichen Teile zerstört werden. Wenn trotzdem J, wie aus den entsprechenden Versuchsreihen hervorgeht, die Wrkg. des Bzl. bei gleichzeitiger Injektion aufzuheben, bei vorheriger oder nachheriger erheblich zu mildern oder zu beseitigen vermag, so muß es eine direkt neutralisierende Wrkg. auf das Bzl. ausüben. (Arch. d. Farmacol. sperim. **21**. 180—92. 193—208. 1—15/3. Neapel. Inst. für Pharmakologie u. Therapie der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Allessandro Lanfranchi, *Über die Möglichkeit des Überganges von Trypanosomen in die Milch.* Die mit den verschiedensten Trypanosomenarten angestellten Tierverss. ergaben, daß ein Übergang von Virus brucey, rodiense und gambiense in die Milch möglich ist, und daß wenigstens beim ersten und dritten eine Intoxikation infolge des Säugens nicht ausgeschlossen ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 369—73. 5/3. Bologna. Inst. f. Pathologie und klinische Veterinärmedizin der Univ.) GRIMME.

J. Abelin, *Untersuchungen über den Kohlenhydratstoffwechsel an der überlebenden Kaninchenleber.* Bei Durchströmung überlebender Kaninchenleber mit Tyrodelsg. bleibt der Glykogenbestand im wesentlichen erhalten. Dies ändert sich auch nicht

bei Zusatz von Pepton zur Durchströmungsflüssigkeit, was dadurch erklärt werden kann, daß das Kaninchen überhaupt gegen Pepton immun ist. Aber auch der Zusatz von Adrenalin bewirkte keine Entfernung des Glykogens, obwohl es nach den Unterss. von BLUM (Dtsch. Arch. f. klin. Med. **71**. 146; C. **1901**. II. 1360), beim lebenden Tiere subcutan injiziert, die Leber glykogenfrei macht. Diese Erscheinung muß also eine vitale am Gesamtorganismus sein, die bei der überlebenden Kaninchenleber ebensowenig erhalten ist wie die Synthese von Glykogen. (Biochem. Ztschr. **74**. 248—64. 29/4. [1/3.] Bern. Physiolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Ivar Bang, *Über Resorption und Assimilation von Eiweiß und Aminosäuren.* Vf. hat früher (Biochem. Ztschr. **72**. 26, vgl. auch Biochem. Ztschr. **72**. 129; C. **1916**. I. 255) gefunden, daß 3 g Aminosäuren an Kaninchen nach Einführung per os den Aminosäuregehalt des Blutes deutlich steigerten, 10 g Wittepepton oder Casein nicht. Zur Aufklärung dieses überraschenden Ergebnisses wurden eingehendere Unterss. vorgenommen. Bei Verwendung von *Glykokoll* wurde Steigerung meist schon nach 1 g beobachtet, zugleich Ausscheidung von Aminosäuren im Harn, unabhängig von jener Steigerung. Nach 2—3 g trat durchschnittlich proportional stärkere Steigerung im Blute ein; damit ist die Grenze erreicht, bei stärkerer Zufuhr geht der Überschuß so schnell, wie er eingeführt wird, aus dem Blute, ohne daß die Menge im Harn gesteigert wird, also entweder durch Fixierung in den Geweben oder, wofür entsprechende Blutbefunde sprechen, durch Umwandlung in Harnstoff. — Von *Alanin* wirkten 2,5 und 3,5 g gleich, stärker als 2 g und schwächer als 3 g Glykokoll, von *Leucin* bewirkten 5 g keine absol. Steigerung des Aminosäure-N, dagegen erhebliche des Harnstoff-N im Blute. — Gemische der drei Aminosäuren wirkten wie eine einzelne, das Vorhandensein eines solchen Gemisches bei Zufuhr von Eiweiß kann also das Fehlen der Wrkg. in diesem Falle nicht erklären. Dieses Fehlen wurde auch in neuen Verss. mit Eiereiweiß bestätigt, wo zwar Harnstoff-N im Blute und im Harn bedeutend gesteigert war nicht aber Aminosäure-N. Nach *Gelatine* wurde dagegen der Harnstoff-N im Blute mindestens ebenso gesteigert, zugleich aber auch der Aminosäure-N, beinahe ebenso wie nach Glykokoll. An Verschiedenheiten der Hydrolyse kann der Unterschied in der Wrkg. beider Substanzen nicht liegen, denn er tritt ebenso nach künstlichen Verdauungsgemischen beider auf. Die Ursache liegt in der Konstitution. Die Eiweißkörper, die keine oder nur unbedeutende Mengen Glykokoll (bezw. Alanin?) enthalten, geben nach Einführung in den Darmkanal zu keiner Steigerung des Aminosäure-N im Blute Anlaß, solche mit hohem Glykokollgehalt bewirken entsprechend große Steigerung des Aminosäure-N im Blute, begleitet von Ausscheidung von Aminosäuren im Harn. Als Ursache für diese Verschiedenheit kann eine verschiedene Durchlässigkeit der Leberzellenmembran für die verschiedenen Aminosäuren in Betracht kommen. Verss. an einem Leberlappen von Rana fusca zeigten, daß zwar Glykokoll, wenn auch viel langsamer als W., doch verhältnismäßig rasch in die Leberzellen einzudringen vermag, Leucin dagegen nicht oder nur äußerst langsam. (Biochem. Ztschr. **74**. 278—93. 18/5. [5/3.] Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

K. Spiro, *Die oligodynamische Wirkung des Kupfers.* 2. Mitteilung. (1. Mitteilung: Münch. med. Wchschr. **62**. 1601; C. **1916**, I. 260.) *Ein Beitrag zur Lehre vom Antagonismus.* Vor einigen Jahren hat G. BULLOT (Univers. of California Publ. **1**. 199) gezeigt, daß für in Cu-Gefäßen dest. W. mehr NaCl zur Aufhebung der Giftigkeit erforderlich ist, als für in Jenenser Glas destilliertes. Diese Verss. haben bereits anderen Anlaß zur Erklärung durch einen Antagonismus zwischen Cu und Na gegeben. Es scheinen bei anorganischen Verbb. zwei verschiedene Arten von

Antagonismus vorzukommen. Vf. bezeichnet als „echten Antagonismus“ die Vorgänge, bei denen die Wirksamkeit des einen Stoffes durch den anderen geändert wird, beide also direkt aufeinander wirken, als „scheinbaren“ oder „Pseudoantagonismus“, auch als „Antiergismus“ diejenigen, bei denen zwei Stoffe sich gegenseitig in bezug auf einen dritten verdrängen können. Man kann sagen, daß der echte Antagonismus auf einer Entionisierung beruht. Für Cu gibt es entionisierende Stoffe, die zur B. komplexer Salze führen. Durch B. von komplexen Cu-Ionen glaubte Vf., die Auflösung des Cu und seine oligodynamische Wrkg. erklären zu können. Bei Verss. über die Lsg. von Cu in Ggw. von NH_4-Salzen war die Abscheidung von hellgrünen Pulvern in den Proben mit NH_4Cl und NH_4Br aufgefallen. Es wurde nun geprüft, wieweit die Verschiedenheit der gleichzeitig vorhandenen Anionen auf den Lösungsvorgang des Cu Einfluß hat. Die Eigenschaften der verschiedenen Cuprisalze müssen hierfür maßgebend sein. Es ist anzunehmen, daß die Lsg. begünstigt wird, wo komplexe Ionen sich bilden können, oder wo die H-Konzentration steigt, und dort gehemmt wird, wo unl. Verbb. sich bilden. Mit den Löslichkeitsverhältnissen des Cu geht auch die oligodynamische Wrkg. einher. Es kann also ein direkter Antagonismus zwischen Na und Cu nicht nachgewiesen werden, aber es können die verschiedenen Na-Salze, je nach den Anionen, die oligodynamische Wrkg. hemmen oder fördern, ganz in Übereinstimmung mit ihrem physikalisch-chemischen Verhalten. Ein echter Antagonismus geht dagegen aus den Verss. zwischen Cu- u. Cl-Ionen hervor. Läßt man dest. W. über Cu stehen, so läßt sich das gel. Cu mit Hilfe der PAGENSTECHERschen Rk. durch Guajac u. KCN nachweisen. Statt KCN kann nicht nur, wie schon bekannt, KJ dienen, sondern auch NaCl und NaBr, nicht aber andere Na-Salze. — Es bleibt noch die Frage, ob ein Einfluß der Salzlsg. auf die oligodynamische Cu-Lsg. insofern besteht, als durch die Salze die Aufnahmefähigkeit der Zelle für Cu-Salze verändert wird. Außer dem bekannten Einfluß der Salze auf das Quellungsvermögen kommen noch Änderungen der Adsorption in Betracht. Verss. mit Cu-Salzen an Tierkohle zeigten, daß die Adsorptionsfähigkeit von Chlorid und Nitrat stets höher ist als die des Sulfats, und mehr noch, als die des Acetats. — Im Anhang wird über Verss. betreffs Wrkg. von Salzen auf die Lsg. von Cellulose durch *Schweizers Reagens* berichtet. Die ungenügende Wirksamkeit von aus Cu-Salzlsgg. hergestellten Präparaten ist durch die Ggw. von NH_4-Salzen bedingt, die sämtlich die Lsg. von Cellulose hemmen, während Na-Salze diese Wrkg. erheblich weniger oder gar nicht haben. Zur Herst. des Reagenses soll man daher von unl. Cu-Verbb., am besten von $Cu(OH)_2$ oder $CuCO_3$, ausgehen. (Biochem. Ztschr. **74**. 265—77. 18/5. [3/3.] Straßburg i. Els. Physiologisch-chem. Inst.) SPIEGEL.

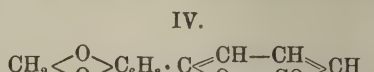
A. Jodlbauer und **S. Kurz**, *Über die Giftigkeit, Resorption und Ausscheidung von Cotoin, dem Cotoin ähnlichen Stoffen und Paracotoin.* Die vergleichenden Verss. erstrecken sich außer auf Cotoin (II.) und das konstitutionell abweichende Paracotoin (IV.) auf die jenem nahe verwandten Substanzen Alizaringelb A (I.), Hydrocotoin (III.), und Fortoin-Methylendicotoin, $CH_2(C_{14}H_{11}O_4)_2$. Untersuchungsobjekte

I. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$

II. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot OCH_3$

III. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot OH$

IV.



waren Infusorien, Kaltblüter (Fische, Frösche und Kaulquappen) und Kaninchen. Infusorien vertrugen sämtliche Substanzen in hohen Konzentrationen. Die von früheren Forschern festgestellte baktericide Wrkg. des Cotoins beruht also nicht auf der Natur eines allgemeinen Protoplasmagiftes. Auch auf Warmblüter wirken

alle sehr wenig giftig. An Fischen und Kaulquappen ließ sich der Grad der Giftigkeit feststellen. Er steigt mit dem Eintritt von CH_3-Gruppen u. deren Zahl, also von I. zu III., und auch bei der Kupplung zweier Cotoingruppen durch $\cdot CH_2\cdot$. Paracotoin ist weniger giftig als Cotoin, scheint ihm in der Art der Giftwrkg., wie auch in den Resorptions- und Ausscheidungsverhältnissen zu gleichen. Bei den Fischen und Kaulquappen erlöschen die willkürlichen Bewegungen (wahrscheinlich infolge zentraler Wrkg.) bedeutend früher, als die Atmung; bei geeigneten Konzentrationen kehren jene nach einiger Zeit wieder. Sämtliche untersuchten Substanzen werden beim Warmblüter vom Darm aus vollständig resorbiert u. im Harn vollständig ausgeschieden, und zwar gepaart mit H_2SO_4 und Glucuronsäure. (Biochem. Ztschr. **74**. 340—56. 18/5. [9/3.].) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Sanna, *Chemischer Vergleich der beiden fermentierten Milchprodukte „Laben raieb" aus Ägypten und „Miciuratu" aus Sardinien.* Herstellungsvorschriften nach der Literatur. Nachstehend die durch vergleichende Analyse gefundenen chemischen Werte:

„Laben raieb".

Bestandteile	Ausgangsmilch	Nach 8-stünd. Fermentierung	Nach 1-tägiger Fermentierung	Nach 2-tägiger Fermentierung	Nach 3-tägiger Fermentierung	Handelsprod.
D.	1,032					
Fett (%)	8,27	8,11	8,00	7,91	7,86	3,98
Wasser (%)	81,67					
Extrakt (%)	18,33					
Asche (%)	0,971					
Säure (%)	0,20	0,72	1,184	1,640	2,100	1,136
Casein (%)	3,495	4,150	3,864	3,595	3,487	4,008
Albumin (%)	0,825					
Zucker (%)	4,86	4,341	3,773	3,160	2,557	3,52
Glycerin (%)	—	ständig größer werdende Spuren				

„Miciuratu".

Bestandteile	Ausgangsmilch	Nach 8-stünd. Fermentierung	Nach 1-tägiger Fermentierung	Nach 2-tägiger Fermentierung	Nach 3-tägiger Fermentierung
D.	1,038				
Sahne (%)	13				
Fett (%)	5,9	5,8	5,8	5,04	4,65
Wasser (%)	82,40				
Extrakt (%)	17,60				
Asche (%)	0,843				
Säure (%)	0,25	0,68	1,072	1,370	1,620
Casein (%)	4,321	4,863	4,628	4,590	4,578
Albumin (%)	0,997				
Zucker (%)	4,024	3,485	2,994	2,586	2,240
Glycerin (%)	—	Spuren	Spuren	merkbare Mengen	sehr merkbare Mengen

Auf Grund seiner eingehenden Verss. kommt Vf. zu dem Schluß, daß beide

Fermentmilche sich chemisch wenig voneinander unterscheiden. Die in den Tabellen auffallsnden Unterschiede sind nur durch die Konzentrationsverhältnisse bei der Herstellung bedingt. Der Säuregehalt setzt sich aus Milchsäure und wenig Bernsteinsäure neben sehr geringen Spuren flüchtiger SS., wie Essigsäure und Ameisensäure, zusammen. Im Laufe der Gärung entstehen Peptone, Glycerin, Alkohol und Aldehyde. Chemisch wie bakteriologisch lassen sich bei beiden Arten markante Unterschiede nicht nachweisen. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 73—88. [Februar.] Pavia. Chem. Lab. des Techn. Inst.) GRIMME.

C. Besana, *Über den Mangel an koagulierenden Fermenten zur Käseherstellung.* Bei der Herst. von Käse ist es von Wichtigkeit, die Milch schnell zu koagulieren. Die hierzu nötigen Fermente wurden ausschließlich aus dem Auslande bezogen, so daß der durch den Krieg bedingte Ausfall sehr schädigend auf die italienische Käsefabrikation wirkte. Als Ersatz schlägt Vf. die Blütenköpfchen von Cynara Cardunculus L. vor, welche ein l. koagulierendes Ferment enthalten. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 10—12. 1916. [Nov. 1915]. Lodi. Käsereivers.-Station.) GRIMME.

G. Fascetti, *Über Käselabersatzstoffe.* Der durch den Krieg bedingte Ausfall der Einfuhr tierischer Labpräparate macht die Anwendung pflanzlicher Prodd. notwendig. Vf. berichtet über seine Verss. mit den Blüten der Waldkarde (Cynara Cardunculus), welche in Mittelitalien in der Region der Oliven reichlich vorkommt. Verwandt wird der mit w. W. (35°) unter Zusatz von 1‰ HCl und höchstens 5% NaCl hergestellte Auszug. Über die Technik werden nähere Angaben gemacht, die im Original einzusehen sind. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 13—16. 1916. [Dez. 1915]. Reggio Emilio. Zootechn. u. Käsereischule.) GRIMME.

Giulio Dalla Torre, *Farbstofferzeugende Mikroorganismen bei der Käsebereitung mit besonderer Berücksichtigung eines Mikrococcus, welcher gelben Käsefarbstoff erzeugt.* Umfassender Literaturbericht über farbstoffbildende Käsebakterien. Eingehende Lebensbeschreibung eines neuen Vertreters der Aerogenes-Coligruppe, welcher dem bekannten Mikrococcus chromoflavus HUSS sehr nahe steht. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 59—67.) GRIMME.

Umber, *Vorsicht beim Morchelgenuß.* Es werden drei Vergiftungsfälle durch den Genuß der sogen. Lorchel, Helvella esculenta, beschrieben. Die Erfahrungen zeigen, daß die frischen Morcheln als Gericht — auch wenn giftige Lorcheln sich darunter befinden — unschädlich sind, falls das Kochwasser nicht mitgenossen wird. Dieses enthält die Giftstoffe und kann zu schweren Vergiftungen führen. Da beim Trocknen der Pilze das Gift verloren geht, ist bei getrockneten Morcheln die Gefahr der Vergiftung nur gering. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 627. 25/5. Charlottenburg.) BORINSKI.

Mario Topi, *Über insekticide Verfahren gegen den Sauerwurm des Weines. I. Behandlung mit Tabaksextrakt.* Laboratoriumsverss. berechtigen zu der Annahme, daß Abspritzen, resp. Eintauchen in Tabakslauge ein sehr brauchbares Vertilgungsmittel gegen den Sauerwurm ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 349—53. 5/3.) GRIMME.

C. Griebel und **E. Bames**, *Über eine zur Aromatisierung des Kognaks dienende Palmfrucht.* Es handelt sich um die getrockneten, kleinen Pflaumen äußerlich ähnlichen Früchte der Sägepalme (Serenoa serrulata Hook fil.). Das Verhältnis der

einzelnen Anteile in der Droge ist etwa folgendes: Epikarp 36%, Mesokarp (Fruchtfleisch) 16%, Endokarp 10%, Samen 38%. Die Zus. des Fruchtfleisches war (%): W. 15,41, Mineralstoffe 3,74, darunter Chloride als NaCl 1,52, Rohfett (Ätherauszug) 26,75, Invertzucker 28,20, zuckerfreie, wasserl. Extraktstoffe 16,34, Unl. 13,30. Der eigenartig aromatische Geruch und der stark ranzige, seifige Geschmack des Fruchtfleisches ist durch freie Fettsäuren bedingt, hauptsächlich wohl *Capronsäure* und andere niedriger molekulare SS. Das Rohfett ist ein orangerotes, in A. l. Öl mit Geruch u. Geschmack des Fruchtfleisches; es ergab: Refraktion bei 40° 31,2, Jodzahl 44,1, SZ. 201,4, VZ. 229,0, REICHERT-MEISZLsche Zahl 9,5; es besteht aus rund 75% Fettsäuren u. 25% Neutralfett. Ein fettspaltendes Enzym konnte nicht nachgewiesen werden. Der hohe Gehalt des Rohfettes an flüchtigen SS. ist in erster Linie die Ursache seines eigenartigen Geruches, sowie der Verwendung der Serenoafrucht bei der Herst. von Kognakbonifikateurs, wobei ein veresterndes Enzym die Hauptrolle spielt. Der orangerote Farbstoff ist in der Droge an das Fett gebunden, in dem er einen Teil des Unverseifbaren bildet; er färbt sich mit konz. H_2SO_4 tiefblau, ähnlich auch mit HCl und Phenol, sowie mit konz. HNO_3. Es handelt sich demnach um ein *Carotin*. Die Annahme einer Fettspaltung im Fruchtfleische wurde bestätigt durch den Nachweis von *Glycerin* darin. Der größte Teil der zuckerfreien Extraktstoffe des Fruchtfleisches besteht aus *Mannit*, der zuweilen auch auf Endokarp und Samen krystallisiert (Nadeln) auftritt u. sich neben reduzierendem Zucker in dem Sirup vorfindet, der häufig den zwischen Endokarp und Samen befindlichen Raum zum Teil erfüllt. Freie S. ist im wasserl. Auszuge nur in geringer Menge vorhanden; sie ist in wss. Lsg. durch Pb nicht fällbar und stimmt daher mit keiner der gewöhnlichen Fruchtsäuren überein. Das aus dem Serenoasamen gewonnene schwach riechende Fett (Ätherauszug) ist von gelblicher Farbe u. fl.; seine Kennzahlen sind: Refraktion bei 40° 43,3, Jodzahl 48,9, SZ. 2,8, VZ. 235,3, REICHERT-MEISZLsche Zahl 8,6.

Das V. eines *esterifizierenden Enzyms* im Fruchtfleische konnte einwandfrei erwiesen und weiter festgestellt werden, daß dieses anscheinend nur SS. und einwertige Alkohole der Fettsäurereihe (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure u. a., von Alkoholen hauptsächlich Methyl- und besonders Äthylalkohol) verestert. Aus einem in Nordamerika gebräuchlichen Fluidextrakt aus Serenoafrüchten („Saw palmetto") konnte eine geringe Menge einer hauptsächlich aus Fettsäureäthylestern bestehenden, nach Weinbeeröl riechenden, farblosen Fl. isoliert werden; die daraus dargestellten Fettsäuren rochen stark nach Capronsäure, enthielten aber anscheinend auch noch Caprylsäure, Caprinsäure und schwerer flüchtige Fettsäuren. Diese Esterbildung findet sogleich beim Ausziehen der Früchte mit verd. A. durch Einw. dieses Enzyms statt. Weitere Bemerkungen betreffen das Verbot der Verwendung von Serenoafrüchten bei der Herst. von Kognak. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 282—90. 1/5. [21/3.] Staatl. Nahrungsmittelunters.-Anst. f. d. im Landespolizeibezirk Berlin bestehenden Kgl. Polizeiverwaltungen.) RÜHLE.

W. Murtfeldt, *Über die Verwendung von Hirschhornsalz als Fettersatz beim Brotbacken.* Um das Zusammenkleben der in den Backofen geschobenen Brotlaibe zu verhindern, wurden diese bisher mit Öl oder Fett an den Seiten bestrichen. Als Ersatz für das Fett wird die Verwendung eines mit Hirschhornsalz versetzten Stärkekleisters empfohlen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 265. 1/5. [6/4.] Minden.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Alessandro Lanfranchi, *Neuere Untersuchungen über den möglichen Übergang tierischer Trypanosomen auf den Menschen. I. Biologische Reaktionen menschlicher und tierischer Trypanosomen zur Identifikation des Virus.* In einer früheren Arbeit (Bull. delle scienze mediche. Bologna **1896** [9]. Band 3) war Vf. zu der Schlußfolgerung gekommen, daß der *Virus Lanfranchii* durch sein trypanolytisches Vermögen enge Beziehungen zum Virus gambiense, nicht aber dem Virus Evansi, durch die Schutzwrkg., die Agglutination, Präcipitierung und Komplementbindung zum Surravirus zeigt. Neuere Verss. betreffs Agglutinationskraft ergaben, daß der Virus Lanfranchii dem Surravirus sehr nahe steht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 195—98. 6/2. Bologna. Inst. f. Pathologie u. klin. Veterinärmedizin d. Univ.) GRIMME.

Alessandro Lanfranchi, *Neuere Untersuchungen über den möglichen Übergang tierischer Trypanosomen auf den Menschen. II. Biologische Reaktionen menschlicher und tierischer Trypanosomen zur Identifikation des Virus.* (I. Mitteilung vgl. das vorst. Ref.) Auf Grund neuerer Unterss. neigt Vf. der Ansicht zu, daß die beiden Arten Virus Evansi u. Virus gambiense identisch sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 230—34. 20/2. Bologna. Inst. f. Pathologie u. klin. Veterinärmedizin d. Univ.) GRIMME.

Walter Plange, *Der heutige Stand der Schutzimpfung gegen Cholera mit besonderer Berücksichtigung der Erfahrungen aus den letzten Balkanfeldzügen.* Als das wirksame Prinzip der Choleravibrionen sind die Endotoxine anzusehen. Eine aktive Schutzimpfung ist demnach theoretisch berechtigt. Echte antiendotoxische Sera im strengen Sinne der Toxin-Antitoxinwrkg. besitzen wir noch nicht. Die Epidemiologie der Cholera läßt ebenfalls eine aktive Schutzimpfung angebracht erscheinen. Der Beweis für das Vorhandensein einer negativen Phase hat im Tierexperiment nicht einwandfrei erbracht werden können, doch ist bei der Schutzimpfung Vorsicht am Platz. Durch die Praxis ist erwiesen, daß eine rechtzeitige Choleraschutzimpfung im großen Stile Erfolg hat. Als beste Methode ist die zweimalige Impfung nach KOLLE anzusehen. Die Erfahrungen der Balkanfeldzüge haben gezeigt, daß eine allgemeine Vaccination während und nach einem Feldzug in choleraverseuchten Ländern unbedingt anzuraten ist. (Öff. Gesundheitspflege **1**. 207—35. Dresden.) BORINSKI.

Otto Löwy, *Dysenterieschutzimpfung.* Es ist bisher nicht gelungen, eine aktive Immunisierung durch abgetötete KRUSE-SHIGAsche Bacillen zu erreichen, weil dieselben schwere allgemeine u. lokale Rkk. hervorrufen. Diese unerwünschte Wrkg. wird durch die Gifte der KRUSE-SHIGAschen Bacillen bewirkt. Da es gelingt, durch Säurezusatz diese Toxine zu entgiften, wobei sie aber nicht zerstört werden (vgl. DÖRR, Das Dysenterietoxin; FISCHER, Jena), wurde versucht, die Immunisierung mit Bacillen in saurer Aufschwemmung vorzunehmen, um so die Vergiftungserscheinungen zu vermindern. Es wurde beobachtet, daß Bakterien in neutral und sauer reagierender Aufschwemmung geringere Lokalerscheinungen als die in alkal. Aufschwemmung zeigten. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 617—19. 18/5. Wien. K. K. serotherapeut. Inst.) BORINSKI.

Vittorio Scaffidi, *Experimentelle Untersuchungen über die Ursachen der Schwierigkeiten von Verpflanzungen. II. Proteolytische Wirkung von Rattenblutserum auf Mäusecarcinom.* Die Verss. des Vfs. ergaben, daß Rattenblutserum mehr oder

minder das Protein des Mäusecarcinoms zu spalten vermag. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 363—65. 5/3. Palermo. Inst. f. allgem. Pathologie d. Univ.) GRIMME.

P. Godfrin, *Über einen anormalen Fall von Albuminurie; wirkliches, durch gewisse neutrale Salze in der Kälte in saurer Flüssigkeit fällbares Eiweiß.* Es handelt sich um den Harn eines an einer besonderen, bisher noch nicht beobachteten Form von Nephritis erkrankten Soldaten. Dieser Harn zeigte stark saure Rk., gab beim Erhitzen einen reichlichen, auf Zusatz von Eg. bestehen bleibenden Nd., mit A., Ammoniumsulfat, HNO_3 und ESBACHschem Reagens eine Fällung, mit TANRETschem Reagens einen in der Hitze nicht verschwindenden Nd. Dieses Albumin bestand in der Hauptsache aus Serin; es zeigte zu Beginn der Krankheit in geringem Maße die Eigenschaft der Acetolöslichkeit und enthielt etwas Pseudoalbumin. — Es empfiehlt sich, den Eiweißnachweis im Harn in der Weise zu führen, daß man ein Reagensrohr, welches zu $^1/_4$ mit reinem, krystallisiertem Natriumsulfat beschickt ist, bis zu $^3/_4$ mit dem angesäuerten, filtrierten Harn füllt; nach längerem Schütteln weist man das Eiweiß in üblicher Weise durch Erhitzen des oberen Teiles des Rohrinhaltes nach. Auf diese Weise schützt man sich vor einer möglichen Ausfällung des Eiweißes in der Kälte. Die Ggw. eines geringen Überschusses an Natriumsulfat auf dem Boden der Röhre behindert die Erkennung einer beim Erhitzen auftretenden Trübung in keiner Weise. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 249—54. 16/4.) DÜSTERBEHN.

G. Patein, *Beitrag zur Kenntnis der pathologischen Flüssigkeiten von milchsaftartigem Aussehen; 2. milchsaftähnliche Bauchwassersuchtsflüssigkeiten.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim [7] **11**. 265.) Vf. berichtet über die Unters. von drei derartigen Fll., die zu analogen Ergebnissen führte, wie sie früher bereits von LYONNET und MARTZ beobachtet worden sind. Die D. dieser Fll. ist relativ niedrig, ebenso wie die Menge gel. Substanz. Das Aussehen der Fll. dürfte durch die Ggw. von Fett bedingt sein; der Fettgehalt schwankte zwischen 0,5 und 7 g pro l. Das Fett besteht aus einem Gemisch von Neutralfett und freien Fettsäuren in wechselndem Verhältnis; die Menge an letzteren kann 50% übersteigen, aber auch weit geringer und auch nahezu gleich Null sein, sie erreicht aber niemals die Zahlen, welche Vf. für die Brustfellfll. von milchsaftartigem Aussehen angegeben hat. Seifen sind in den Fll. nicht immer enthalten; ihre Menge schwankt u. scheint von der Alkalinität der Fl. abhängig zu sein. Bemerkenswert ist, daß die Fl. stark alkal. reagieren und dennoch freie Fettsäuren enthalten kann. Über die Frage, ob die Bauchwassersuchtsfll. wirklich milchsaftartig oder nur milchsaftähnlich sind, gibt die chemische Analyse keinen genügenden Aufschluß. Fll., welche nicht milchsaftartig aussehen, enthalten gleichwohl häufig Glucose. Außerdem kann Mucin allein einer Bauchwassersuchtsfl. ein milchähnliches Aussehen verleihen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 317—27. 16/5.) DÜSTERBEHN.

H. E. Schmidt, *Über die Bedeutung der Wassermannschen Reaktion im allgemeinen und im besonderen für die Behandlung der syphilitischen Soldaten.* Das Wesen der WASSERMANNschen Rk. ist noch nicht geklärt. Die klinischen Beobachtungen lassen die Möglichkeit zu, daß es sich nicht um eine Toxin-, sondern um eine Antitoxinrk. handelt. Dann würde der positive Ausfall lediglich das Vorhandensein dieser Antitoxine, keineswegs aber eine aktive Lues beweisen, da der Organismus offenbar noch Antitoxin weiter produzieren kann, wenn die Lues längst abgeheilt ist. Der negative Ausfall der WASSERMANNschen Rk. beweist gar nichts. Der positive Ausfall besitzt einen diagnostischen Wert nur in den Fällen, in wel-

chen die klinische Diagnose zwar wahrscheinlich, aber nicht sicher zu stellen ist. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 589—90. 29/5. Berlin.) BORINSKI.

A. Aubry, *Das Radium und seine Therapie.* Kurze Übersicht über das V. des Radiums, seine chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften, sowie seine therapeutische Anwendung. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 280—89. 1/5.) DÜSTERBEHN.

C. Posner, *Das Perkaglycerin in der Urologie.* Das Perkaglycerin besitzt ein etwas höheres spez. Gewicht u. eine etwas geringere Viscosität als Glycerin. In unverdünntem Zustand übt es eine wesentlich stärkere Reizwrkg. als dieses aus. Für urologische Zwecke darf man es nur in Vermischung mit W. oder in der von JOSEPH angegebenen Form als Creme (Perkaglycerin 20,0, Tragacanth 3,0 Aq. dest. ad 100,0) anwenden. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 577. 22/5. Berlin.) BORINSKI.

Agrikulturchemie.

G. Lo Priore, *Beiträge zur Lösung landwirtschaftlicher Probleme, die durch den Krieg bedingt sind.* Bericht über die Einw. des Krieges auf die italienische Landwirtschaft, Vorschläge zur Emanzipation vom Auslande. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 5—6.) GRIMME.

O. Bordiga, *Über italienische Landwirtschaft und Ackerbau nach dem Kriege.* Zusammenfassende Ausfuhrziffern nach den wichtigsten Kulturländern, Besprechung der Möglichkeit der Ausfuhrerhöhung nach dem Kriege mit Ausschluß der Zentralmächte. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 28—34. [Januar]. Landwirtschaftl. Hochschule.) GRIMME.

A. Cencelli, *Kupfersulfat und Ackerbau.* Sammelbericht über die Verwendung von $CuSO_4$ als Desinfiziens in Ackerbau u. Landwirtschaft. Betreffs Einzelheiten s. Original. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 153—58.) GRIMME.

M. Soave, *Bessere Ausnutzung von Kupfersulfat, bedingt durch die höhere Preislage.* Die durch den Krieg bedingte rapide Preissteigerung des $CuSO_4$ vernötigen besondere Sparsamkeit mit den vorhandenen Beständen. Auf Grund eingehender Desinfektionsverss. gibt Vf. neue Vorschriften zur Herst. von Desinfektionslsgg. u. -pulvern, in welchen das $CuSO_4$ auf das unbedingt nötige Maß herabgesetzt und teilweise durch $FeSO_4$ ersetzt ist. Die Bedingungen ändern sich mit den einzelnen Kulturen und Gegenden. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 159—64. [Februar]. Forli. Landwirtsch.-chem. Lab.) GRIMME.

G. Lo Priore, *Der Handel mit Wiesensämereien in den kriegführenden Staaten.* Der europäische Krieg hat die Einfuhr von Wiesensämereien nach Italien vollständig unterbunden. Vf. gibt Winke zur rationellen Samenzüchtung aus einheimischen Wiesengräsern und -kräutern. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 179—85.) GRIMME.

V. Rivera, *Faktoren, welche das Legen des Getreides beeinflussen.* Eingehende Topfverss. berechtigen Vf. zu dem Schlusse, daß vor allem Nährstoffmangel, Trockenheit und Licht von großem Einfluß auf das Legen des Getreides sind. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 186—99. Rom. Pflanzenpathol. Stat.) GRIMME.

G. D. Mayer, *Die Bodenbearbeitung und die dazu nötigen Apparate.* Besprechung der verschiedenen Verff. zur rationellen Bodenbearbeitung u. der wich-

tigsten Werkzeuge. Betreffs Einzelheiten s. Original. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 17—20. 1916. [Dez. 1915]. Portici. Landwirtsch. Hochschule.) GRIMME.

Giulio Masoni, *Die durch Säuren hervorgerufene alkalische Bodenreaktion in bezug auf die Pflanzenernährung. II. Löslichkeitsverhältnisse der Manganverbindungen im Boden.* (I. Mitteilung vgl. Staz. sperim. agrar. ital. **47**. 674; C. **1915**. I. 498.) Für Mn-Verbb. ergaben sich analoge Verhältnisse wie für Fe-Verbb. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 132—49. 1916. [Dez. 1915]. Pisa. Landwirtsch.-chem. Inst. d. Univ.) GRIMME.

A. Menozzi, *Wie ist Thomasmehl zur Düngung zu ersetzen?* Die italienische Landwirtschaft, welche sehr viel mit sauren Humusböden zu rechnen hat, ist in bezug auf passende Phosphorsäuredünger fast ausschließlich auf das feindliche Ausland angewiesen. Hier kommt an erster Stelle Deutschland mit Thomasmehl in Frage, von welchem in normalen Zeiten jährlich ca. 1300000 Doppelzentner importiert wurden. Der billige Preis desselben erlaubte der italienischen Technik keine gewinnbringende Konkurrenz. Vf. befürwortet die Herst. von basischem Perphosphat durch Verschneiden von Ca-Perphosphat auf einen Gehalt von 12—15%. Die Mischung ist nur sehr schwach sauer, enthält kaum wasserl. P_2O_5, dagegen in NH_4-Citrat sll. P_2O_5. Sie stellt einen ausgezeichneten Kunstdünger für saure Böden dar. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 7—9. 1916. [Okt. 1915]. Mailand. Landwirtsch. Hochschule.) GRIMME.

G. André, *Über die Verdrängung des in gewissen Gesteinen enthaltenen Kalis und der Phosphorsäure durch einige als Dünger benutzte Substanzen.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 116—23. April. — C. **1914**. I. 66; **1916**. I. 1266.) DÜSTERB.

A. Pugliese, *Rebschößlinge als sekundäres Futtermittel.* Nach Verss. des Vfs. geben Rebschößlinge ein sehr brauchbares Beifutter ab, welches in seiner Zus. etwa dem Stroh vergleichbar ist. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 21—27. 1916. [März 1915]. Modena. Landwirtsch. Vers.-Station.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

Paul Niggli, *Über den Bau einfacher und isotyper Krystalle und den Einfluß äußerer Faktoren auf die Krystallstruktur.* Vf. bezeichnet eine Punktlage in einer Raumgruppe als *n*-zählig, wenn sie infolge aller der Gruppe eigentümlichen Translationskomponenten und Koordinatentripel *n*-fach im Elementarraumgitter auftritt. Indem dieser Begriff der Zähligkeit und die Ergebnisse früherer Erörterungen (Ztschr. f. anorg. Ch. **94**. 207; C. **1916**. I. 1187) auf die Verbb. A_1B_1 (GROTH, Chemische Krystallographie **1906**. I) angewendet werden, zeigt sich, daß die hexagonal und trigonal krystallisierenden Verbb. in einfacher struktureller Beziehung zum regulären Typus stehen, u. daß das Hauptprinzip der krystallinen Orientierung einer Verb. A_1B_1 folgendes sein dürfte: 1. Anordnung gleicher Atome in parallelen Ebenen nach dem System gleichseitiger Dreiecke. — 2. Die ebenfalls parallel zueinander liegenden Atomebenen ungleicher Qualität (A-Ebenen u. B-Ebenen) sind derart orientiert, daß in gewissen Abständen senkrecht über dem einen Atom Atome der anderen Art sind. — 3. Außerdem ist in der Mehrzahl der Fälle noch eine kürzeste Bindung ungleicher Atome von regulärer oder nahezu regulärer Symmetrie vorhanden. Jedes Atom ist in gleichen kürzesten Abständen in der 6-, 4- oder ?8-Zahl räumlich symmetrisch von Atomen anderer Art umgeben.

Demzufolge gibt es dann 4 Systeme paralleler Ebenen gleicher Atome, wie sie in 1. u. 2. beschrieben sind. — Den Einfluß äußerer Faktoren auf die Krystallgestalt studiert Vf. an den Mischkrystallen von Fe_2O_3 u. $FeTiO_3$ u. von K_2SO_4 u. Rb_2SO_4. Er gelangt dabei zu dem Begriff des Freiheitsgrades einer Atomlage. Derselbe ist Null, wenn in der Raumgruppe alle benachbarten Lagen eine höhere Zähligkeit haben, dagegen 1, wenn die Zähligkeit in einer Richtung u. 2, wenn die Zähligkeit in einer Ebene sich gleichbleibt, in allen anderen Richtungen aber ändert. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **67**. 364—95. [6/12.* 1915]. Leipzig.) Etzold.

J. Beckenkamp, *Paralleloedersysteme und Röntgenstrahlen.* Anknüpfend an die in seiner Krystalloptik erörterten Verhältnisse beim Quarz gelangt Vf. zu folgenden Definitionen: Wirksame Netzlinien, deren jede Krystallfläche zwei oder mehrere enthält, sind solche Gerade in einem Krystall, auf denen die Abstände der Atomknotenpunkte in einem annähernd einfachen Verhältnis zu den Wellenlängen der Atomeigenschwingungen stehen. In einem Zwillingskrystall bleibt ein Teilsystem der Atomknotenpunkte über die Zwillingsgrenze hinaus homogen, und dieses bestimmt somit auch ein über die Zwillingsgrenze hinaus homogen bleibendes bevorzugtes Paralleloedersystem. Die Zwillingsgrenzen enthalten ein Maximum von Knotenpunkten dieses Paralleloedersystems u. stehen zur Zwillingsebene senkrecht, bezw. zur Zwillingsachse parallel; die Knotenpunkte des bevorzugten Paralleloedersystems bestimmen bevorzugte Netzlinien. Bezüglich der Röntgenstrahlen sagt Vf., daß solche „mit den entsprechenden multiplen Längen das bevorzugte Paralleloedersystem und Röntgenstrahlen mit kürzeren Wellenlängen die Atomabstände des Gesamtsystems erzeugen". (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1916**. 233 bis 242. 15/5. Würzburg.) Etzold.

C. Doelter, *Die Mineralschätze der Türkei.* Die auf der Balkanhalbinsel (zumeist nicht mehr in türkischem Besitz befindlichen) und in Kleinasien gelegenen Lagerstätten werden aufgezählt und mit bezug auf Wert und Ergiebigkeit kurz besprochen. Genannt werden so: Chromerze, Eisenerze, Gold, Antimon, Silber- und Bleierze, Quecksilber, Arsen, Zink, Kupfererze, Kohlen, Asphalt (weit verbreitet), Meerschaum, Schmirgel, Erdöl und Pandermit (borsaurer Kalk). (Montan. Rundschau **8**. 217—20. 16/4. 249—52. 1/5. Wien.) Etzold.

F. Jadin und A. Astruc, *Das Mangan in einigen Quellen des Gebirgsstockes der Pyrenäen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 196; C. **1916**. I. 1267.) Es wird der Mn-Gehalt von 62 Mineralquellen der Pyrenäen mitgeteilt; derselbe schwankt pro Liter W. zwischen 0,001 u. 3,00 mg. Auffällig ist der sehr geringe Mn-Gehalt der alkal. und kochsalz-alkal. Schwefelquellen. Die anderen Mineralwässer der Pyrenäen sind gleichfalls arm an Mn, was auf ihren geringen Mineralgehalt zurückzuführen ist. Der Mn-Gehalt dieser Quellen nähert sich demjenigen der Vogesenquellen von gleichem Mineralgehalt. Sobald der Mineralgehalt der Pyrenäenquellen zunimmt, steigt auch der Mn-Gehalt, ohne aber denjenigen der Alpenquellen zu erreichen. Die Bayarkochsalzquelle von Salies-de-Béarn enthält übrigens zehnmal mehr Mn als die Alpenwässer von Salins-le-Moutier. — Es scheint also eine gewisse Abhängigkeit zwischen dem Mn-Gehalt eines Mineralwassers u. seinem Gesamtgehalt an Mineralstoffen zu bestehen, wobei, wie das auch bei den Wässern anderer Gebirgsstöcke der Fall ist, ein häufig erheblicher Unterschied in dem Mngehalt der Mineralwässer eines u. desselben Ortes auftritt. Auch die bereits früher gemachte Beobachtung, daß ein eisenhaltiges W. reicher an Mn ist, bestätigt sich hier. Schließlich wurde festgestellt, daß die in den manganarmen, alkal. Schwefel-

quellen lebenden Algen einen relativ sehr hohen Mn-Gehalt zeigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 393—95. [13/3.*].) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

W. Appelius und **R. Schmidt**, *Die Bestimmung der Basizität von Chromextrakten und Chrombrühen.* Sie geschieht im Anschlusse an ein von HARTMANN (Ledertechnische Rundschau **1911**. Nr. 17 u. 18) beschriebenes Verfahren wie folgt: Man verd. den Chromextrakt oder die Chrombrühe so weit, daß im Liter Lsg. etwa 1—1,5 g Cr_2O_3 enthalten sind. 50 ccm davon oxydiert man zur *Chrombest.* zunächst mit Na_2O_2, kocht 10 Min., fügt H_2SO_4 zu und kocht wieder 5 Min. Dann führt man in eine Stöpselflasche über u. fügt zu der Fl. (etwa 150 ccm) 10 ccm 10%ig. KJ-Lsg. und 5 ccm verd. HCl (1 + 4) und titriert nach 20—30 Min. mit Thiosulfatlsg. zurück. Zur *Best. der Cu-Zahl* (Acidität, der an Cr gebundenen Säuremenge) kocht man 50 ccm der verd. Lsg. mit 0,5—1 g CuO während 10—15 Min., dekantiert, kocht den Nd. zweimal mit wenig W. aus, bringt dann aufs Filter unter Auswaschen, versetzt das abgekühlte Filtrat mit 10 ccm KJ-Lsg. (80 : 250) und titriert mit Thiosulfatlsg. zurück. Durch das Kochen der verd. Chromisalzlsg. mit CuO entsteht $CuSO_4$, während Cr ausfällt; es geht dabei nur etwa $^3/_4$ der an Cr gebundenen S. an das Cu über, das Verhältnis bleibt aber in allen Fällen fast völlig konstant. Einfacher und vielleicht auch richtiger verfährt man, indem man 100 ccm der verd. Chromlsg. mit 1—2 g CuO kocht, dann auf 200 ccm auffüllt u. nach dem Absitzen des Nd. die Best. in 100 ccm abpipettierter Lsg. ausführt. Vff. bezeichnen als Kupferzahl die auf 100 g Cr_2O_3 entfallende Cu-Menge; aus einer beigegebenen Tabelle kann die der Kupferzahl entsprechende Basizität entnommen werden. — Das Verf. ist bei Chromisulfat, -chlorid u. -formiat verwendbar, nicht bei Chromlactat. (Collegium **1916**. 161—64. 6/5. [2/4.] Freiberg i. Sa. Lab. d. deutschen Gerberschule.) RÜHLE.

St. Minovici und **Em. Grozea**, *Einwirkung der Quecksilbersalze auf Aluminiumblech. Anwendung dieser Reaktion zum Nachweis der Quecksilbersalze in der allgemeinen und toxikologischen Chemie.* (Buletinul de Chimie **18**. 3—6. Jan.-März. — C. **1916**. I. 527.) DÜSTERBEHN.

M. Guggenheim und **W. Löffler**, *Über das Vorkommen und Schicksal des Cholins im Tierkörper. Eine Methode zum Nachweis kleiner Cholinmengen.* Das Verf. des Nachweises beruht auf der Umwandlung in *Acetylcholin* u. dessen Einw. auf den dagegen besonders empfindlichen überlebenden Darm des Meerschweinchens (vgl. Biochem. Ztschr. **72**. 303; C. **1916**. I. 489). Von Körperflüssigkeiten werden 1—2 ccm (starke eiweißhaltige zweckmäßig erst enteiweißt und konz.) im dickwandigen Röhrchen mit Glas- oder Quarzsand so, daß die gesamte Flüssigkeit aufgesaugt wird, versetzt und getrocknet oder nach Eindampfen im Schälchen mit Alkohol extrahiert, der dann in solchen Röhrchen verdunstet wird; nach völliger Trocknung wird durch ein Capillartrichterchen 1 ccm $CH_3 \cdot COCl$ zugegeben, zugeschmolzen und 1 Stde. auf 100° erhitzt. Der vom überschüssigen $CH_3 \cdot COCl$ durch Erwärmen auf dem Wasserbad befreite Röhreninhalt wird mit W. aufgenommen, mit Na_2CO_3 neutralisiert, je nach dem zu erwartenden Cholingehalt auf 10—100 ccm verd. und zum Experiment verwendet. — So konnten in Serum, Harn u. Cerebrospinalflüssigkeit stets kleine Mengen Cholin nachgewiesen werden, in 1 l Harn 0,002—0,01 g, in 1 l Serum 0,002—0,02 g des Chlorhydrats. Charakteristische Schwankungen dieses Gehaltes waren bisher bei verschiedenen Krank-

heiten (u. a. Lues u. Tabes) nicht festzustellen. Subcutane Verabreichung größerer Cholinmengen erhöhte den Gehalt des Harnes nicht merkbar, intravenöse den von Blut und Harn vorübergehend. Der größte Teil des Cholins wird nicht durch den Harn ausgeschieden. Überlebende Leber verändert es nur in geringem Grade, während *Äthanolamin* unter gleichen Bedingungen vollständig oxydiert zu werden scheint. — Das Verf. der Best. von Cholin läßt sich auch zur Best. von *Lecithin* verwenden, indem man dieses zunächst hydrolytisch spaltet (vgl. G. Moruzzi, Ztschr. f. physiol. Ch. **55**. 352, und Hugh Mc Lean, Ztschr. f. physiol. Ch. **55**. 360; C. **1908**. I. 1926). Käufliches Lecithin enthält stets kleine Mengen Cholin, das ihm durch anhaltendes Waschen mit angesäuertem W. entzogen werden kann. Ein so gereinigtes Präparat ließ auch nach intensiver Röntgenbestrahlung kein freies Cholin erkennen. Dementsprechend zeigte auch das Gelbe von frischem Hühnerei vor und nach der Bestrahlung keinen nachweisbaren Unterschied im Cholingehalt. (Biochem. Ztschr. **74**. 208—18. 29/4. [3/2.] Basel. Medizin. Klinik d. Univ. u. physiologisch-chem. Lab. von F. Hoffmann-La Roche & Co.) Spiegel.

Emil Votoček und **R. Potměšil**, *Über die quantitative Bestimmung von Phloroglucin und Resorcin mittels Furol.* Die Vff. untersuchen, ob sich die aus der Pentosenbest. bekannte Fällung von Furol durch Phloroglucin in Ggw. von HCl auch umgekehrt zur *Best. von Phloroglucin* und anderen Phenolen, insbesondere von *Resorcin*, verwenden läßt; dies ist tatsächlich der Fall. Zur Best. des Phloroglucins löst man dieses in 12%ig. HCl, fügt die dreifache Gewichtsmenge Furol hinzu u. bringt die Lsg. mittels 12%ig. HCl auf ein Gesamtvolumen von 100 ccm. Nach 24 Stdn. filtriert man das Furolphloroglucid ab, wäscht mit W. chlorfrei und trocknet in einer Wasserstoffatmosphäre bei 102—105° bis zum konstanten Gewicht. Durch eine Reihe von Verss. wird festgestellt, daß die Ausbeute an Kondensationsprod. regelmäßig mit der in einem gegebenen Volumen der Lsg. enthaltenen Menge Phloroglucin steigt, so daß man das Verhältnis Kondensationsprod. zu Phloroglucin durch eine langsam ansteigende Kurve darstellen kann. Die Ausbeute an Kondensationsprod. ändert sich durch Erhöhung der HCl-Konzentration auf 16% oder Herabsetzung derselben auf 9% nicht bedeutend, sinkt aber stark, wenn man eine S. von einem unterhalb 9% liegenden Gehalt benutzt. Die bei obigem Verf. erhaltenen Phloroglucide zeigen einen etwas niedrigeren Kohlenstoffgehalt als die von Tollens und Goodwin durch Fällen von Furol mit überschüssigem Phloroglucin in 12%ig. HCl erhaltenen Ndd. Auch bleibt ihre Zus. bei längerem Aufbewahren im Exsiccator nicht konstant. — Die *Best. des Resorcins* erfolgt gleichfalls in 12%ig. HCl mittels der dreifachen Menge Furol. Das Gesamtvolumen beträgt auch hier 10 ccm, und die Einwirkungsdauer 24 Stdn. Bei Verwendung von 9% HCl als Kondensationsmittel vermindert sich die Ausbeute an Kondensationsprod. merklich. — Unter gleichen Bedingungen wie Phloroglucin u. Resorcin kondensieren sich mit Furol in Ggw. von 12%ig., bezw. 9%ig. HCl die drei Kresole, 1,4,5-, 1,2,4- u. 1,3,4-Xylenol, Pyrogallol, Orcin und Diresorcin, während mit Phenol, Hydrochinon, Toluhydrochinon, Brenzcatechin und Oxyhydrochinon nur schwierig eine Kondensation erfolgt. Die Ggw. von Phenol oder Hydrochinon übt praktisch keinen störenden Einfluß auf die Brauchbareit der Fällungsmethode des Phloroglucins und Resorcins aus, was die Vff. durch eine Versuchsreihe beweisen. Als praktisches Beispiel der Anwendung ihrer Methode für die Best. von Resorcin neben Hydrochinon führten die Vff. die *Spaltung des Euxanthons* aus und stellten dabei fest, daß das bei der Spaltung erhaltene Phenolgemenge 47,8% Resorcin enthält, und die Spaltung mittels NaOH 25% Resorcin liefert; hiermit werden die Angaben Graebes (Liebigs Ann. **254**. 295; C. **90**. I. 36) über die bei der Spal-

tung des Euxanthons entstehenden Mengen Hydrochinon und Resorcin bestätigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1185—94. 20/5. [20/4.].) SCHMIDT.

P. Carles, *Über Urotropin.* Zur Identifizierung dienen die beiden folgenden Rkk. Werden 0,1 g Urotropin mit der gleichen Menge Salicylsäure und 5 ccm H_2SO_4 erhitzt, so entsteht eine carminrote Färbung. Versetzt man eine 5%ig. wss. Urotropinlsg. mit etwa $^1/_4$ Raumteil Natriumhypobromitlsg. und säuert darauf mit verd. HCl an, so bildet sich ein kanarien- bis goldgelber Nd. Es genügt, das Urotropin auf völlige Flüchtigkeit, klare Löslichkeit in W., neutrale Rk. der wss. Lsg. und Abwesenheit von Chloriden und Sulfaten zu prüfen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 279—80. 1/5.) DÜSTERBEHN.

Siro Grimaldi, *Über die Lassaignesche Reaktion zum Nachweis von Bohnenmehl in Getreidemehl.* Die Methode basiert auf der Beobachtung, daß die Schalen der verschiedenen Bohnenarten gerbstoffhaltig sind, während Getreide- oder Maisschalen gerbstofffrei sind. Man verfährt wie folgt: 0,5 g Mehl werden in kleinem Porzellantiegel mit wenig W. durchfeuchtet, mit 3 Tropfen HNO_3 (D. 1,2) versetzt und unter Bedecken mit einem Uhrglase über einem Mikrobrenner gelinde erwärmt. Das Mehl nimmt eine gelbe Färbung an. Alsdann Zugeben von 3 Tropfen NH_3 (D. 0,96) und an der Luft stehen lassen. Anwesenheit von Bohnenmehl erzeugt noch in Mengen von 5% eine purpurrote Färbung, welche auf Zusatz von wenigen Tropfen $^1/_{25}$%ig. Ferroferrisulfatlsg. in Flaschengrün umschlägt. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 244—46. [März]. Siena.) GRIMME.

A. Beythien und **P. Pannwitz**, *Über den Nachweis von Kakaoschalen.* Zusammenfassende kritische Besprechung der hierfür bisher vorgeschlagenen chemischen, mechanischen u. mikroskopischen Verff. auf Grund eigener Erfahrungen der Vff. Rohfasergehalte von 8,5—9% in der fettfreien Trockenmasse von Kakaopulver halten Vff. immer für verdächtig und 9% übersteigende Werte für einen starken Verdachtsgrund; geht nebenher noch eine starke Erniedrigung des Fe- und P_2O_5-Gehaltes, so ist darin eine weitere Bestätigung des Verdachtes zu erblicken. Ein sicherer Nachweis der Ggw. von Schalen ist aber mit Hilfe der chemischen Analyse allein nicht zu erbringen. Das FILSINGERsche Schlämmverf. gibt oft zu niedrige Werte, versagt bisweilen auch völlig, bietet aber vielfach wertvolle Hinweise auf einen unzulässig hohen Schalengehalt. Der sichere Nachweis eines unzulässigen Schalengehaltes läßt sich mit Hilfe der mikroskopischen Unters. erbringen, wenn man nach HANAUSEK (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **1**. 245; C. **1898**. I. 1068; vgl. auch HUSS, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **21**. 94; C. **1911**. I. 929) auf Schleimzellen und nach FISCHER (vgl. Original) auf Sklereiden prüft. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 265—81. 1/5. [1/4.] Dresden. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

Rössler, *Zur Kuchenkontrolle.* Zu den Ausführungen JONSCHERS (Ztschr. f. öffentl. Ch. **22**. 81; C. **1916**. I. 1177) wird bemerkt, daß bei der Berechnung des in Kuchen vorhandenen Fettes auch der Fettgehalt des Mehles selbst, der bis an 3% betragen kann, zu berücksichtigen ist. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **22**. 116. 30/4. [18/4.] Ratibor.) RÜHLE.

Ivar Bang und **E. Laurin**, *Zur Mikrobestimmung des Blutzuckers.* BANG hat kürzlich in einer Monographie über Mikromethoden (vgl. Biochem. Ztschr. **72**. 104; C. **1916**. I. 255) eine Modifikation der Best. von Blutzucker mitgeteilt, nach der das mit Blut getränkte Papier in der Kälte mit salzhaltiger Uranylacetatlsg. über-

schichtet wird. Vorteile dieses Verf. sind, daß das Eiweiß vollständig zurückgehalten wird, besser am Papier haftet, und daß der ganze Vorgang bequemer und schneller ist. Störend für die Wahrnehmung der Endreaktion mit J war noch die gelbe Färbung der Uranlsg. Dies wird vermieden, wenn man den Gehalt der Lsg. an Uranylacetat von 5‰ auf 1,5‰ herabsetzt, was ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit geschehen kann. — Bei Best. größerer Zuckermengen erhält man unter Verwendung von $^1/_{200}$-n. J Lsg. keinen ganz scharfen Umschlagspunkt. Dies liegt nur an dem Überschuß von KJ, von dem für die Herst. der genannten Lsg. deshalb nur 1 g auf 100 ccm genommen werden soll. (Biochem. Ztschr. **74**. 298—301. 17/5. [5/3.] Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Carlo Mensio, *Über eine rationellere Beurteilung der Moste.* Auf Grund umfassender, vergleichender Verss. kommt Vf. zu dem Schlusse, daß alle Mostwagen nur relative Werte geben. Es wird zur Beurteilung entweder die D. bis zur dritten Dezimale oder die saccharimetrische Unters. vorgeschlagen. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 35—58. 1916. [Nov. 1915]. Asti.) GRIMME.

René Dhommée, *Bestimmung des Eiweißes im Harn.* Das Verf. besteht darin, das Eiweiß durch ein geeignetes Reagens zu fällen, den Niederschlag zu zentrifugieren u. aus der Höhe des Nd. den Eiweißgehalt zu berechnen. Als geeignetes Reagens hat sich eine Lsg. von 5 g Pikrinsäure, 10 g Trichloressigsäure und 25 g Citronensäure in W. ad 1000 ccm erwiesen. Man bringt in ein in ccm eingeteiltes Zentrifugenröhrchen 10 ccm des fraglichen, klar filtrierten Harns u. 5 ccm Reagens, schüttelt einige Augenblicke, läßt 10 Min. stehen, zentrifugiert 3 Min. lang mit einer Geschwindigkeit von etwa 1800 Umdrehungen in der Minute und liest die Höhe der Eiweißschicht ab. I. bedeutet die Höhe des Eiweißnd. in ccm, II. den Eiweißgehalt in g pro Liter.

I.	0,12	0,2	0,4	0,7	1,0	1,4	1,9	2,15	2,4	2,7	2,9	3
II.	0,125	0,25	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	7	8

Harne, die mehr als 3 g Eiweiß pro Liter enthalten, sind am besten vorher entsprechend zu verdünnen. Das Zentrifugenröhrchen kann auch, unter Beibehaltung der Teilstriche für 2,5, 5, 7,5, 10 u. 15 ccm derart graduiert werden, daß man den Eiweißgehalt direkt ablesen kann. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 241 bis 249. 16/4.) DÜSTERBEHN.

Constantin Kollo, *Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Camphers im offizinellen Campherspiritus.* Das Verf. besteht darin, den Campher aus seiner Lsg. durch Bleiessig abzuscheiden, in einer gewogenen Menge Ä. zu lösen und aus der Gewichtszunahme der äth. Lsg. die Camphermenge zu berechnen. — Man versetzt zunächst 20 ccm 70%ig. A. mit der vierfachen Raummenge Bleiessig und 20 ccm Ä., schüttelt durch, läßt die wss. Schicht abfließen, filtriert den Ä. durch Watte, pipettiert genau 10 ccm davon in ein gewogenes Wägegläschen u. ermittelt sofort das Gewicht dieser 10 ccm. Hierauf wiederholt man die Best., indem man die 20 ccm verd. A. durch 20 ccm Campherspiritus ersetzt. Die Gewichtszunahme der 10 ccm Äther gibt die in 10 ccm Campherspiritus enthaltene Camphermenge an. (Buletinul de Chimie **18**. 44—48. Jan.-März. [Febr.] Bukarest.) DÜSTERBEHN.

Charles S. Reeve und **Fred P. Pritchard**, *Eine neue Durchdringungsnadel zur Verwendung bei der Prüfung bituminöser Stoffe.* Die Ergebnisse der Durchdringungsprobe (vgl. HUBBARD u. PRITCHARD, Journ. of Agric. Research **5**. 805; C. **1916**. I. 952) werden durch die Art der verwendeten Nadeln beeinflußt; diese

Nadeln dürfen deshalb nicht wahllos verwendet werden, sondern müssen sorgfältig ausgesucht und mit Normalnadeln verglichen werden. Da auch die sogenannten Normalnadeln Abweichungen unter sich geben können, haben Vff. eine Nadel hergestellt, die mit vorhandenen Normalnadeln eng übereinstimmende Wert gibt und dabei genau zu kennzeichnen u. leicht herzustellen ist. (Journ. of Agric. Research 5. 1121—26. 13/3.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 10a. N. 292336 vom 19/5. 1915. [2/6. 1916].

Eduard Pohl, Rhöndorf a. Rh., *Verfahren zur Verdichtung und Entwässerung der Kokskohle vor dem Verkokungsprozeß.* Die Verdichtung u. Entwässerung erfolgt durch Rüttelung der Kokskohle.

Kl. 10b. Nr. 292541 vom 31/7. 1915. [10/6. 1916].

Emil Schimansky, Berlin, *Verfahren zum Trocknen feuchter Brennstoffe unter Zusetzung von gebranntem Kalk.* Der Brennstoff wird vor dem Kalkzusatz vorgetrocknet und nach dem Kalkzusatz gepreßt.

Kl. 12d. Nr. 292542 vom 3/11. 1914. [13/6. 1916].

Carl Bauer, Berleburg, Westf., *Verfahren zur Herstellung von Klärmitteln aus den Nitroprodukten von Harz, Balsam oder deren Bestandteilen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nitroprodd. mit W. oder einer wss. Fl. zu einem dünnen Brei verreibt. Man kann die Nitroprodd. in einem wasserl. Lösungsmittel, wie A., Essigsäure oder Fettsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder in einem Gemisch dieser Lösungsmittel lösen.

Kl. 12g. Nr. 292543 vom 30/3. 1915. [14/6. 1916].

Carl Hofmann und **Herbert Josephy**, Charlottenburg, *Verfahren zur Wasserentziehung aus Reaktionsgemischen mittels Phosphorsäure.* Es wurde gefunden, daß die beim Eindampfen wss. Phosphorsäuren auf 220—330° erzielten Gemenge von kondensierten Phosphorsäuren, insbesondere auch die *Pyrophosphorsäure* u. das mit dem Namen *Metaphosphorsäure* bezeichnete Gemisch, sich sehr gut eignen, um chemische Vorgänge durchzuführen, die unter Wasseraustritt verlaufen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Äther* aus A., von *Benzoesäureäthylester* aus Benzoesäure, von *Essigsäureäthylester* aus Eg., von *Cellulosenitrat* aus Cellulose und rauch. Salpetersäure, sowie von konz. *Salpetersäure* aus verd. S.

Kl. 12i. Nr. 292385 vom 22/11. 1913. [5/6. 1916].

(Die Priorität der norweg. Anmeldung vom 30/11. 1912 ist beansprucht.)

Norsk Hydro Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Kristiania, *Verfahren zur Konzentration von wasserhaltigen Flüssigkeiten, z. B. Salpetersäure*, durch Eindampfen u. nachträgliche Behandlung der Dämpfe mit einem Trockenmittel, z. B. Schwefelsäure, unter Kühlung des Trockenmittels in einem Berieselungsapp. Es wird die Fl. durch indirekte Beheizung verdampft, und die Dämpfe werden dem unteren Ende eines Berieselungsapp. zugeführt, welcher in der Weise angeordnet ist, daß der mittlere Teil auf einer für die Durchführung des Trockenprozesses entsprechend niedrigen Temp. dadurch erhalten wird, daß ein Teil der durch den App. hinabströmenden Fl. an einem entsprechenden Punkte vom App. abgezogen und nach erfolgter Kühlung wieder an einem höher gelegenen Punkt in denselben eingeleitet wird.

Kl. 12i. Nr. 292483 vom 20/3. 1913. [7/6. 1916].

Ehrich & Graetz und **Emil Podszus**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von sauerstofffreien Elementen der Gruppe Silicium, Zirkonium, Bor u. dgl.* auch in zusammenhängenden Stücken durch Dissoziation von Verbb. dieser Elemente (Nitride, Sulfide, Phosphide u. dgl.), dadurch gekennzeichnet, daß der sonst indifferenten Atmosphäre als reduzierende Gase sauerstoffentfernende Gase oder Dämpfe (wie Stickstoff, Schwefel, Phosphor) von so großem Partialdruck beigemengt werden, daß selbst bei Ggw. geringer Sauerstoffmengen in der Atmosphäre noch eine Entfernung des Sauerstoffs möglich ist, wobei dann zur Erzeugung des reinen Metalls die Temp. so hoch gesteigert wird, bis der Dissoziationsdruck den Partialdruck übersteigt, und durch folgende schnelle Abkühlung das reine Metall erhalten wird. Es können auch als indifferente Atmosphäre flüchtige Verbb. der Elemente, wie die Halogenide u. Hydride, oder Quecksilberdampf angewendet werden. Zur Erniedrigung der Reduktionstemp. u. zur Beförderung der Reduktion werden katalytisch wirkende Stoffe, wie Kohle, Schwefelkohlenstoff, KW-stoffe o. dgl., in so geringen Mengen zugesetzt, daß eine wesentliche Verunreinigung der Elemente durch Abscheidungen, wie z. B. Kohle, nicht auftreten kann.

Kl. 12i. Nr. 292583 vom 30/1. 1914. [14/6. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 289066; C. **1916**. I. 124.)

Voigtländer & Lohmann, Metallfabrikations-Ges. m. b. H., Essen, Ruhr, *Verfahren zur Herstellung von beliebig großen Stücken beliebiger Form aus Wolfram- oder Molybdäncarbid oder aus einer Mischung dieser Carbide für Werkzeuge und Gebrauchsgegenstände aller Art.* Es werden aus den gepulverten Carbiden durch Pressen in eisernen Matrizen oder anderen geeigneten Werkzeugen Formstücke hergestellt und hierauf in einer reduzierenden Atmosphäre bis dicht an den F. der Carbide erhitzt.

Kl. 12k. Nr. 292304 vom 18/5. 1913. [3/6. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 271421; C. **1914**. I. 1234.)

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., Abteilung Cöln-Bayenthal, Cöln-Bayenthal, *Verfahren zur Herstellung von Chlorammonium aus den Gasen der trockenen Destillation von Kohle, Holz, Torf usw.* Es wurde das bei hoher Temp. ausfallende Kondensationswasser als Mischkühlwasser für die h. Entteerung der zur direkten Ammoniumsulfatgewinnung dienenden h. Destillationsgase vor ihrer Entteerung benutzt, gegebenenfalls unter Säurezusatz.

Kl. 12i. Nr. 292491 vom 16/12. 1914. [14/6. 1916].

Josef Schnitzler, Bochum, *Mischvorrichtung für die Kühlflüssigkeit bei der Chlorkaliumgewinnung*, gekennzeichnet durch zwei durch Rohrleitungen miteinander in Verbindung stehende Mischkammern, von denen die eine an die Zu- und die andere an die Ablaufrohre der Kühltaschen angeschlossen ist.

Kl. 12o. Nr. 292310 vom 13/1. 1914. [3/6. 1916].

Wilhelm Schlenk, Jena, *Verfahren zur Darstellung von organischen Metallverbindungen.* Es wurde gefunden, daß Verbb., welche eine Kohlenstoff-Stickstoffdoppelbindung (>C:N·) oder Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindung (>C:C<) oder Stickstoff-Stickstoffdoppelbindung (·N:N·) enthalten, befähigt sind, durch Addition von Alkalimetall ihre Doppelbindung abzusättigen. Dabei verläuft die Rk. entweder so, daß sich einfach an jede Doppelbindung 2 Atome Alkalimetall anlagern, oder es lagert sich an jede Doppelbindung nur 1 Atom Metall an, und es treten gleichzeitig 2 Moleküle der entstandenen Additionsverbindung zu einem

neuen Molekül zusammen. Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich so, daß man die additionsfähige Verb., gel. in einem indifferenten Lösungsmittel mit Alkalimetall bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. schüttelt, bis die Rk. beendet ist. Wesentlich ist dabei, daß das Alkalimetall (am besten Natriumpulver) sich in möglichst feiner Verteilung befindet, da hiervon nicht nur stets die Reaktionsdauer, sondern in vielen Fällen — nämlich wenn das Additionsprod. wl. ist — auch die Durchführbarkeit in quantitativer Beziehung abhängig ist. Da die entstehenden Metallverbb. gegen Sauerstoff, Kohlendioxyd und Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich sind, ist ferner wesentlich, daß man die atmosphärische Luft bei der Umsetzung vollständig ausschaltet. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Dinatriumdiphenyläthan* (braunviolettes Pulver) aus *Stilben*, von *Dinatriumdiphenyldianilidoäthan*, $NaN(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)Na$, aus *Benzylidenanilin* und von *Dinatriumhydrazomethan*, $NaN(CH_3)\cdot N(CH_3)Na$, aus *Azomethan*. Das *Benzophenonphenylimid* liefert *Dinatriumdiphenylanilidomethan*, $(C_6H_5)_2CNa\cdot N(C_6H_5)Na$ und *as. Diphenyläthylen* liefert *Dinatriumtetraphenylbutan*, $(C_6H_5)_2CNa\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2Na$. — Die Natriumverbb. geben mit W. unter B. von Natriumhydroxyd die entsprechenden Wasserstoffverbb., mit Kohlendioxyd die Alkaliverbb. der Carbonsäuren.

Kl. 12o. Nr. 292337 vom 29/9. 1914. [30/5. 1916].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Verbindungen des Ammoniaks mit Kohlensäure*, insbesondere *Ammoniumcarbamat* und dessen Gemischen mit -carbonat, dadurch gekennzeichnet, daß man Kohlensäure und Ammoniak für sich oder in Ggw. von Wasserdampf in mit W. nicht mischbare indifferente Fll. einleitet. Als geeignete Fll. sind beispielsweise Petroleum, Benzolkohlenwasserstoffe u. dgl. genannt. Das Verf. kann eine zweckmäßige Anwendung für die Aufarbeitung des bei der Darst. von *Harnstoff* aus Ammoniumkohlensäureverbb. erhaltenen Reaktionsgemisches finden, indem man das daraus abgetriebene Kohlendioxyd und Ammoniak unmittelbar wieder in Carbamat, bezw. Carbonat umwandeln kann.

Kl. 12p. Nr. 292819 vom 22/11. 1913. [24/6. 1916].

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Halogenoxychinoline*. Es wurde gefunden, daß man zur trocknen Wundbehandlung vorzüglich geeignete Prodd. erhält, wenn man die *Halogenoxychinoline* in Form von *Metallacken*, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Mitverwendung von Substraten, ausfällt. Man erhält hierbei Prodd., welche gegenüber den Halogenoxychinolinen selbst durch erhöhte baktericide Wrkg. ausgezeichnet sind. Für die in neuerer Zeit beliebte trockne Wundbehandlung ist es aber wichtig, den hierbei zur Anwendung gelangenden, aufsaugende Wrkg. besitzenden Stoffen (wie z. B. Bolus, Kieselgur usw.) auch noch hochwertige Antiseptica in feinverteiltem Zustand einverleiben zu können, was nach vorliegendem Verf. in vorzüglicher Weise gelingt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. des *Quecksilbersalzes* des *7-Jod-5-chlor-8-oxychinolins* durch Einw. von *Mercurichlorid* auf die *alkoh.-alkal.* Lsg. des *Jodchloroxychinolins*, orangerotes Pulver, unl. in W. und A. — *Silbersalz* des *7-Jod-5-chlor-8-oxychinolins* aus der wss. Lsg. der *Base* durch *ammoniakal. Silberlsg.* gefällt, grünlichgelbes Pulver, in W. unl. — *Wismutsalz* des *7-Jod-5-chlor-8-oxychinolins* aus der alkoh. schwefelsauren Lsg der *Base* u. *Wismutnitrat* in Ggw. von Kaolin erhalten. — *Calciumsalz* des *7-Jod-5-chlor-8-oxychinolins* durch Fällung der alkoh.-alkal. Lsg. der *Base* mit *Chlorcalcium*, grünstichig gelbes Pulver, unl. in W., swl. in A., Essigester, Bzl., Chlf. — *Zinksalz* des *7-Jod-5-chlor-8-oxychinolins* aus der alkoh.-alkal. Lsg. der *Base* u. *Zinkchlorid* in Ggw. von etwas Chlorammonium,

kanariengelbes Pulver, unl. in W., wl. in A., zl. in Essigester, l. in Tetrachlorkohlenstoff und Bzl. — *Cersalz* des *5-Chlor-8-oxychinolins* aus *Ceracetat* und der *Oxybase* in alkoh.-alkal. Lsg., olivgrünes Pulver — *Aluminiumsalz* des *7-Brom-5-chlor-8-oxychinolins* (durch *Bromieren* des *5-Chlor-8-oxychinolins* in Tetrachlorkohlenstoff, fast farblose Nadeln aus Essigester, F. 176—177°) durch Einw. von *basischem Aluminiumacetat* auf die salzsaure Lsg. des *7-Brom-5-chlor-8-oxychinolins*, grünlichgelbes, feines Pulver. — *Silbersalz* des *7-Brom-5-chlor-8-oxychinolins* durch Einw. von wss. *Silbernitratlsg.* auf die Lsg. des *Bromchloroxychinolins* in 60%ig. Essigsäure, mkr. feine, goldgelbe Krystallschüppchen.

Kl. 12p. Nr. 292846 vom 8/12. 1914. [28/6. 1916].

Bruno Emmert, Würzburg, *Verfahren zur Darstellung von Derivaten des 4-Oxypiperidins und seiner am Stickstoff alkylierten Abkömmlinge.* Es wurde gefunden, daß man durch Veresterung des *4-Oxypiperidins* und seiner am *Stickstoff alkylierten Derivate* mit *organischen Säuren* zu wertvollen Arzneimitteln (Lokalanästhetica und Mydriatica) gelangen kann. Die Beobachtung ist um so überraschender, da man auf Grund der Atropin-, Cocain- und Tropacocainkonstitution nur von Estern in 2,6-Stellung substituierter Derivate des 4-Oxypiperidins eine solche Wrkg. erwarten konnte. Das Verf. zur Darst. der neuen Verbb. besteht darin, daß man das *4-Oxypiperidin* oder seine am *Stickstoff alkylierten Derivate* in üblicher Weise mit *organischen Säuren* verestert. Das *4-Benzoyloxypiperidinchlorhydrat* entsteht aus dem *4-Oxypiperidinchlorhydrat* mit *Benzoylchlorid* bei 120°, aus A. Krystalle, F. 230°, in W. und h. W. ll., weniger l. in k. A., unl. in Ä., bildet mit Gold- u. Platinchlorid swl. Doppelsalze; die aus dem *Chlorhydrat* abgeschiedene *freie Base* bildet ein farbloses Öl, $Kp._{12}$ 169—170°, in den üblichen organischen Lösungsmitteln ll., in W. von 15° zu etwa 1% l. — *4-p-Toluyloxypiperidinchlorhydrat* in analoger Weise aus der *Oxyverb.* und *p-Toluylsäurechlorid* gewonnen, F. 210°. — *N-Methyl-4-benzoyloxypiperidin* durch Verschmelzen von *N-Methyl-4-oxypiperidin* mit *Benzoesäureanhydrid* bei 120°, *Chlorhydrat*, F. 215°. — *N-Äthyl-4-benzoyloxypiperidinchlorhydrat* durch Kochen von *N-Äthyl-4-oxypiperidin* mit *Benzoylchlorid* in Bzl. unter Rückfluß, Krystalle aus Alkohol-Äther, F. ca. 200°. — *Chorhydrat* des *N-Methyl-4-o-tolyloxypiperidins*, F. 208°. — *Chlorhydrat* des *N-Methyl-4-p-toluyloxypiperidins*, F. 210°. — Aus *N-Methyl-4-oxypiperidin* u. *p-Nitrobenzoylchlorid* erhält man das *N-Methyl-4-p-nitrobenzoyloxypiperidin*, F. 190°; geht durch *Reduktion* mit Zinn und *Salzsäure* in den entsprechenden *p-Aminobenzoesäureester* (F. ca. 140°) über. — *Phenylurethan des N-Methyl-4-oxypiperidins* aus der *Oxybase* und *Phenylisocyanat* unter Kühlung oder in Ggw. eines indifferenten Verdünnungsmittels, z. B. Bzl., aus verd. A. Krystalle, F. 120°.

Kl. 12p. Nr. 292871 vom 5/3. 1915. [29/6. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 292456; C. **1916.** II. 41.)

Bruno Emmert, Würzburg, *Verfahren zur Darstellung von N- und C-Homologen des 4-Oxypiperidins.* Durch das Hauptpatent ist ein Verf. zur Darst. von *4-Oxypiperidin* geschützt, welches darin besteht, daß man das *4-Oxypyridin* (*γ-Pyridon*) mit reduzierenden Mitteln, wie *Natrium* und *Alkohol* oder *gasförmigem Wasserstoff* bei Ggw. von *Katalysatoren* der *Platingruppe* behandelt. Es hat sich gezeigt, daß in gleicher Weise auch die *N-* und *C-Homologen* des *4-Oxypyridins* reduzierbar sind. *N-Methyl-4-oxypiperidin* durch Reduktion von *N-Methyl-γ-pyridon* mit *Natrium* und *absol. A.*, $Kp._{760}$ 200°. — *N-Äthyl-4-oxypiperidin* durch Einw. von *molekularem Wasserstoff* in Ggw. von *Platinmohr* in Eg. suspendiert und *N-Äthyl-γ-pyridon* erhalten, $Kp._{760}$ 208—210°. — *2,6-Dimethyl-4-oxypiperidin* aus dem *2,6-Dimethyl-4-oxypyridin* durch Reduktion mit metallischem Natrium und absol.

A., Kp_{760} 225—230°. — *N-2,6-Trimethyl-4-oxypiperidin* aus dem *N-Methyl-2,6-dimethyl-4-oxypyridin* durch Reduktion mit *molekularem Wasserstoff* in Ggw. von in Eg. suspendiertem *Platinmohr*, Kp_{760} 215—220°.

Kl. 12q. Nr. 292867 vom 6/5. 1913. [28/6. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 277659; früheres Zus.-Pat. 284161; C. **1913**. I. 1290.)

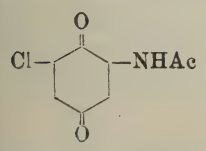
Richard Wolffenstein, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Chloriden der Kernhomologen der Acetylsalicylsäure und Salicylsäure.* Durch das Hauptpatent ist ein Verf. zur Darst. von *Acetylsalicylsäurechlorid* geschützt, welches darin besteht, daß man *Acetylsalicylsäure* auf zweckmäßig in Bzl. oder in einem anderen indifferenten organischen Lösungsmittel gel. *Thionylchlorid* in der Wärme, am besten bei der Siedetemp. des Reaktionsgemisches, bis zur Beendigung der Entw. von Salzsäure und schwefliger S. einwirken läßt. Ersetzt man in diesem Verf. die Acetylsalicylsäure durch *Salicylsäure*, so gelangt man, wie in dem Zusatzpatent 284161 gezeigt ist, zu dem *Chlorid der Salicylsäure* selbst. Es wurde gefunden, daß man auch die *Chloride* der *Methylhomologen* der *Acetylsalicylsäure* u. *Salicylsäure* erhält, wenn man das *Thionylchlorid* unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen auf *Acetylkresotinsäuren*, bezw. die freien *Kresotinsäuren* einwirken läßt. — *Acetyl-p-kresotinsäurechlorid*, dickes Öl, Kp_{16} 148—150°, l. in Bzl., Chlf. und anderen organischen Lösungsmitteln, geht beim Behandeln mit A. unter geeigneten Bedingungen in den *Ester* über. — *o-Kresotinsäurechlorid*, F. 27°, Kp_{16} 87—89°.

Kl. 22b. Nr. 292247 vom 23/11. 1913. [30/5. 1916].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Alizarin.* Es lassen sich die ms-Nitrierungsprodd. des Anthracens, welche z. B. durch Einw. von Salpetersäure oder Stickstoffdioxyd auf Anthracen erhältlich sind, beim Erhitzen mit Alkalien auf über 100° liegende Tempp. in technisch glatter Weise in *Alizarin* überführen. Ein Zusatz von Oxydationsmitteln ist je nach der angewandten Nitrierungsstufe vorteilhaft. Sehr günstig erweist sich der gleichzeitige Zusatz von Natriumsulfit und Ätzkalk zur Schmelze. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendnng von *ms-Dinitroanthracen* und von *Nitroanthron;* auch das Gemisch von *Dihydrotrinitroanthracen* und Nitroanthron, das durch Einw. von überschüssiger Salpetersäure auf in Eg. suspendiertes Anthracen erhalten wird, ist geeignet.

Kl. 22e. Nr. 292176 vom 28/5. 1914. [27/5. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Diarylidobenzochinonen.* Aus *Diacetdiaminophenol*, (OH : NHAc : NHAc = 1 : 2 : 4) und Bichromat u. Salzsäure entsteht *Chloracetaminobenzochinon* nebenstehende Formel), gelbe Krystalle, F. 174—175°, wl. in k. W. und in A. Dieses Chinon setzt sich mit aromatischen Aminen um zu Arylidoacetaminochlorbenzochinonen, welche sich durch alkoh. Alkali verseifen lassen zu Verbb., denen die Zus. von Arylidoaminochlorbenzochinonen zukommt. Entsprechende Arylidoaminobenzochinone lassen sich in gleicher Weise durch Verseifung darstellen aus dem Anilidoacetaminobenzochinon u. analogen Verbb. Diese Arylidoaminobenzochinone u. Arylidoaminochlorbenzochinone setzen sich mit aromatischen Aminen um, u. es können so asymmetrische Diarylidobenzochinone, bezw. Diarylidochlorbenzochinone gewonnen werden, die als Küpenfarbstoffe zu verwerten sind. — *Anilidoacetaminochlorbenzochinon* bildet grünblau schimmernde Kryställchen, F. 275—276°; Lsg. in konz. Schwefelsäure, in Eg. und in A. rotviolett, in alkoh. Alkali vorüber-



gehend blau, dann rot. — *Anilidoaminochlorbenzochinon* ist ein olivgrünes Pulver, F. 215°; Lsg. in konz. Schwefelsäure orangerot, in Eg. rot, in Natronlauge braun. *β-Naphthylaminoacetaminochlorbenzochinon* bildet graugrüne Kryställchen, F. 240 bis 245°; Lsg. in konz. Schwefelsäure braungrün, in Eg. violett, in Alkali braun. — *β-Naphthylaminoaminochlorbenzochinon* ist ein dunkelgrünes Pulver; Lsg. in konz. Schwefelsäure violettblau, in Eg. violettbraun, in Natronlauge braun. — *Anilidoaminobenzochinon* ist ein braunes Pulver, F. 331°; Lsg. in konz. Schwefelsäure braunrot, in h. Eg. rot, in Natronlauge braun. — *2-Amino-5-anilidochinon* gibt beim Kochen mit salzsaurem Chloranilin und W. das *2-Anilido-5-p-chloranilidochinon*, braunes Pulver; Lsg. in konz. Schwefelsäure violett; aus der hellgelben Hydrosulfitküpe wird Wolle lebhaft braungelb gefärbt. — Aus *2-Amino-5-β-naphthylamidochlorchinon* und *α*-Naphthylamin entsteht beim Erhitzen mit Eg. *2-α-Naphthylamino-5-β-naphthylaminochlorchinon*, braunes Pulver, Lsg. in konz. Schwefelsäure blau, in h. Nitrobenzol braun; die hellgelbe Hydrosulfitküpe färbt Wolle braun. — *2-Amino-5-anilidochlorchinon* gibt beim Erhitzen mit p-Phenylendiamin und Eg. *p-Phenylen-bis-(aminoanilidochlorbenzochinon)*, $C_6H_4(NH \cdot C_6HO_2Cl \cdot NHC_6H_5)_2$, ein dunkles Pulver; Lsg. in konz. Schwefelsäure violett, in h. Nitrobenzol braunrot; die hellgelbe Hydrosulfitküpe färbt Baumwolle und Wolle gelbbraun.

Kl. 38h. 292267 vom 15/2. 1914. [31/5. 1916].

(Die Priorität der amerikan. Anmeldung vom 17. Februar 1913 ist beansprucht.)

Axel Frank-Philipson, Chicago, Illinois, V. St. A., *Verfahren zum Bleichen von Holz mittels Wasserstoffsuperoxyds und einer Wasserglaslösung*, darin bestehend, daß man diese Stoffe in Ggw. einer Kaliumpermanganatlösung auf das Holz einwirken läßt.

Kl. 40a. Nr. 292330 vom 5/3. 1914. [5/6. 1916].

Ernst Gellbach, Hohenlohehütte, O.-Schl., *Verfahren zur Beheizung von Muffelöfen zur Gewinnung von Zink und anderen flüchtigen Metallen.* Es wird ein Teil der Feuergase des Muffelraumes in einen Rekuperator und der andere Teil in ein Regeneratorensystem geleitet, wobei entweder die Regeneratoren oder der Rekuperator zur Vorwärmung des Gases, bezw. der Luft benutzt wird.

Kl. 40c. Nr. 292471 vom 23/4. 1915. [9/6. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 286229; C. **1915**. II. 513.)

Filip Tharaldsen, Drontheim, Norwegen, *Verfahren zur Herstellung von Zink.* Die bei der Schlackenbehandlung nach dem Hauptpatent erzeugten Gase werden in die Kondensationsräume des Betriebes geleitet.

Kl. 57b. Nr. 292352 vom 7/5. 1914. [2/6. 1916].

A. Spitzer & L. Wilhelm, Vösendorf b. Wien, *Verfahren zum gleichzeitigen Tonen und Fixieren von photographischen Silberbildern*, dadurch gekennzeichnet, daß tellurigsaure oder tellursaure Salze, insbesondere die Natronsalze oder die freien Säuren, neben Natriumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Schnellfixiersalz zur Anwendung gelangen.

Kl. 80c. Nr. 292140 vom 5/3. 1912. [27/5. 1916].

Christian Carstens, Großflottbeck b. Hamburg, *Brennofen aus einzelnen fahrbaren Kammern*, dadurch gekennzeichnet, daß diese ringofenartig aneinandergereiht sind.

Schluß der Redaktion: den 3. Juli 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band II. Nr. 4. 26. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Albert Colson, *Über den irrationalen Charakter der Löslichkeitsformeln und die Befeuchtungswärmen.* (Vgl. Le Chatelier, C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 29; C. **1916**. I. 1220.) Die Betrachtungen, die Le Chatelier vom Standpunkt der Thermodynamik gegen die Resultate des Vfs. anstellt, sind nicht stichhaltig, da es sich bei ihm nicht um reversible Prozesse handelt. Nach der Auffassung von Le Chatelier müßte die Auflösungswärme fester Körper in beträchtlichem Maße von dem Feinheitsgrade des Pulvers abhängen, was indes nach Verss. des Vfs. nicht der Fall ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 222—24. 7/2. [31/1.].) Byk.

Henry Le Chatelier, *Über das Gesetz der Löslichkeit.* (Vgl. vorst. Ref.) Colson gebraucht den Ausdruck Löslichkeit nicht in dem üblichen Sinne und führt dadurch eine Unbestimmtheit herbei. Für die Existenz von Befeuchtungswärmen beruft sich Vf. auf die Literatur. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 245 bis 246. 14/2.) Byk.

Otto Stern, *Die Entropie fester Lösungen.* Es wird die allgemeine Theorie der festen Lösungen auf Grund folgender Annahmen entwickelt. In einem Mischkrystall sind die Moleküle der Komponenten an raumgitterartig angeordnete Gleichgewichtslagen gebunden. Durch Diffusion können die Moleküle ihre Plätze tauschen. Man erhält alle möglichen Zustände des Mischkrystalls, indem man die Moleküle verschiedener Art auf alle möglichen Weisen über die Gitterpunkte verteilt. Jeder dieser Zustände stellt eine bestimmte chemische Verb. dar, die mit allen übrigen Zuständen isomer ist. Der Mischkrystall in einem bestimmten Zustand ist also ein Molekül der durch diesen Zustand repräsentierten chemischen Verb. Die Wahrscheinlichkeit eines beliebigen Zustandes und die Entropie der Lsg. werden dann mit Hilfe der chemischen Gleichgewichtslehre berechnet, woraus sich auch die allgemeinen Formeln für die Energie, freie Energie uud spezifische Wärme der Lsg. ergeben. Der Grenzwert des so erhaltenen Ausdruckes für die Entropie der Lsg. wird für hohe Tempp. mit dem aus der klassischen Theorie erhaltenen identisch. Für den limes $T = 0$ wird er gleich Null, falls nur ein Zustand beim absol. Nullpunkt eine kleinere Energie als alle übrigen besitzt. Dies ist also die Bedingung für die Gültigkeit des Nernstschen Wärmetheorems für Lsgg. Es wird gezeigt, daß diese Bedingung in ungezwungener und natürlicher Weise erfüllt ist, wenn man die Annahme einer von der Frequenz abhängigen Nullpunktsenergie macht. Die Bedeutung dieser Resultate für die Frage nach der Allgemeingültigkeit des Nernstschen Theorems wird diskutiert. (Ann. der Physik [4] **49**. 823—41. 11/5. [Januar.] Lomsha [Russisch-Polen].) Byk.

A. Targonski, *Die Frage der Subelektronen und die Brownsche Bewegung in Gasen.* (Vgl. Schidlof, Murzynowska, Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **40**.

386; C. 1916. I. 652.) Vf. zieht folgende Schlüsse aus seiner experimentellen Unters.: Die durch Beobachtungen an mechanisch zerstäubtem *Quecksilber* ermittelte Elementarladung beträgt $e = 4{\cdot}675 \times 10^{-10}$ und ist nicht vom Durchmesser der Teilchen abhängig. Die Hg-Teilchen sind flüchtig; die Abnahme ihrer M. ist proportional der Oberfläche. Überschreitet die in der Zeiteinheit verlorene Menge der M. eine gewisse Grenze, so wird das Gleichgewicht des Teilchens völlig zerstört, indem anscheinend eine Änderung der mittleren D. und vielleicht auch der Form eintritt. Die durch Zerstäubung im Bogen (nach dem Verf. von EHRENHAFT) erzeugten Teilchen bestehen teilweise aus einer Substanz, deren D. bedeutend geringer ist als die des Hg. Das Gesetz von STOKES-CUNNINGHAM ist also auf diese Teilchen nicht anwendbar. Die aus der BROWNschen Bewegung berechnete „Beweglichkeit" der Teilchen hängt nicht nur von der BROWNschen Bewegung ab, sondern auch von der Eigengeschwindigkeit des Teilchens, von seiner Ladung und von anderen, noch unbekannten Faktoren, so daß die auf diese Weise berechneten Werte immer etwas zu niedrig ausfallen, u. die aus den Geschwindigkeiten berechneten Verteilungen stets etwas von den beobachteten Werten abweichen. Es scheint, daß die Theorie der BROWNschen Bewegung für molekulare Erscheinungen nicht genau gültig ist, ebensowenig wie für ähnliche Phänomene, bei denen der Durchmesser des Teilchens klein ist im Vergleich zur mittleren Weglänge der Gasmoleküle. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **41**. 181—208. 15/3. 269—86. 15/4. 357—75. 15/5. Genf. Univ. Phys. Lab.) BUGGE.

H. F. Biggs, *Über die Energie der von teilweise absorbierten γ-Strahlen erzeugten sekundären β-Strahlen.* Vf. zeigt experimentell (vgl. die ähnliche Unters. von EVE, Philos. Magazine [6] **8**. 669; C. **1905**. I. 141), daß in Übereinstimmung mit RUTHERFORDs Theorie die große Energie der *β-Teilchen* mit größerer Geschwindigkeit auf die bekannten γ-Strahlen zurückzuführen ist, indem jedes β-Teilchen mehrere ihrer Energiequanten trägt; sie stammt nicht von einer hypothetischen γ-Strahlung von so hoher Frequenz, daß nur ein Energiquantum erforderlich wäre. (Philos. Magazine [6] **31**. 430—38. Mai. Manchester Univ.) BUGGE.

E. C. C. Baly und **F. G. Tryhorn**, *Lichtabsorption und Fluorescenz. — IV. Änderung der Absorption mit der Konzentration.* (Vgl. III. Mitt.: Philos. Magazine [6] **30**. 510; C. **1915**. II. 1278.) Vff. untersuchten die Veränderung der Lage einer *Absorptionsbande* mit der Konzentration der gel. Substanz (*Pyridin* in CO_2-freiem W.). Bei Zugabe geringer Mengen W. zu reinem Pyridin verschiebt sich die infrarote Bande 3,096 μ nach Rot, bei weiterer Vermehrung des Lösungsmittels tritt eine entgegengesetzte Verschiebung nach Ultraviolett ein. Mit zunehmender Verdünnung nähert sich die Mitte der Absorptionsbande dem wahren Wert für die Wellenzahl der mit Pyridindampf beobachteten Absorptionsbandengruppe. Bestätigt wird dies durch entsprechende Unterss. von Lsgg. von *Salicylaldehyd* in A., sowie von *Anilin* in A. Die Bedeutung dieses Ergebnisses in theoretischer Hinsicht wird erörtert. Es ergibt sich, daß die früher bewiesene Verwandtschaft zwischen infraroten und ultravioletten Absorptionsbanden — die mittleren Wellenzahlen der letzteren sind ganze Vielfache einer grundlegenden Wellenzahl im Infrarot — auch in Lsgg. besteht. Ferner kann nun die Tatsache, daß im allgemeinen eine Verschiebung der Lage einer Absorptionsbande beim Lösen der Substanz in einem Lösungsmittel eintritt, so erklärt werden, daß die Lsg. als eine einzelne Einheit mit eigener grundlegender Schwingungsfrequenz im Ultrarot in Erscheinung tritt; da die Frequenzen der Absorptionsbanden im sichtbaren u. ultravioletten Teil des Spektrums Vielfache dieser Grundfrequenz sind, muß in Ggw. eines Lösungsmittels eine Verschiebung eintreten.

Der zweite Teil der Arbeit bezieht sich auf eine Unters. der Änderung des Absorptionsvermögens mit der Konzentration der absorbierenden Verb. in einem gegebenen Lösungsmittel (Pyridin in W., A., n./5000 HCl, n. HCl u. konz. H_2SO_4). Die Absorptionskonstante k in dem Absorptionsgesetz $I_0/I = e^{k\,d\,c}$ wurde für Pyridinlsgg. in W., A., n./5000- und n. HCl u. konz. H_2SO_4 bestimmt. Sie nimmt mit der Verdünnung der Lsg. rasch zu, bis ein konstanter Wert erreicht wird. Über die Bedeutung dieser Tatsache im Lichte der von den Vff. aufgestellten Theorie der Kraftfelderöffnung s. Original. (Philos. Magazine [6] **31**. 417—30. Mai. Liverpool. Univ.) Bugge.

R. v. Hirsch, *Versuche über das Leuchten der Wasserstoffkanalstrahlen.* Es wird bei den Verss. die ältere Form der Kanalstrahlenröhre verwandt, bei welcher Beobachtungs- und Erzeugungsraum der Strahlen frei kommunizieren. Die Forderung, Hg auszuschließen und doch den Druck beständig zu kontrollieren, führte zum Bau eines Hg-freien Manometers, das auf den Gesetzen der Wärmeleitung in sehr verd. Gasen begründet ist und als Hitzdrahtinstrument ausgebildet wurde. Die zuerst untersuchte Frage betraf den Gang des Verhältnisses der bewegten zur ruhenden Intensität im Dopplereffekt, der bei Änderung von Druck und Geschwindigkeit beobachtet wurde. Im Zusammenhang hiermit untersuchte Vf. die Änderung im Intensitätsverhältnis verschiedener Linien der Wasserstoffserie. Die beobachteten Erscheinungen sieht er als Wrkg. der Umladung der Kanalstrahlen an. Hieraus würde eine Wrkg. des Magnetfeldes auf die Farbe des Gesamtlichtes (ruhende + bewegte Intensität) folgen, die auch bezüglich des Intensitätsverhältnisses der Linien H_α und H_γ beobachtet wurde. In Übereinstimmung mit der entwickelten Anschauung wird das Resultat des letzterwähnten Vers. bei Anwendung polarisierten Lichtes geändert. (Ann. der Physik [4] **49**. 851—64. 11/5. [24/2.].) Byk.

R. Ledoux-Lebard und **A. Dauvillier**, *Theoretische und experimentelle Untersuchungen über die Grundlagen der quantitativen Strahlenmessung.* Die bisher bekannten und ausgeübten Verff. zur Best. der in der Radiotherapie angewandten *X-Strahlung* sind alle mehr oder weniger ungenau, da sie nicht auf einheitlichen Erzeugungsbedingungen der X-Strahlen beruhen. Vff. schlagen deshalb vor, zum Betrieb der X-Strahlenröhren, insbesondere der mit Coolidge-Kathoden versehenen, stets Gleichstrom anzuwenden; in diesem Falle kommt die Ungleichmäßigkeit der Kathodenemission in Wegfall, und die Messungsapparate geben genaue u. übereinstimmende Werte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 405—7. [13/3.].) Bugge.

William Arthur Haward und **Tatsuro Otagawa**, *Das Fortschreiten der Flamme in Gemischen von Wasserstoff und Luft. Die „gleichförmige Bewegung".* Die Unters. der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Flamme in Gemischen von *Wasserstoff und Luft* nach dem Verf. von Wheeler (Journ. Chem. Soc. London **105**. 2606; C. **1915**. I. 245) bestätigt die Ergebnisse von Mallard u. Le Chatelier insoweit, als im Gebiet der gleichförmigen Bewegung in einem horizontalen, einseitig geschlossenen Rohr eine größte Geschwindigkeit eintritt, doch erstreckt sich diese (etwa 420 cm/sec.) auf die Gemische mit 38—45% H. Die weitere Feststellung, daß sich die Geschwindigkeit beiderseits des Maximums proportional dem H-Gehalt ändert, hat sich nicht bestätigt. Während der mittlere Teil der Geschwindigkeitskurve parabolisch ist, zeigen die Ausläufer eine Neigung, horizontal zu werden. Die Grenzen der Flammenausbreitung werden nicht genau bestimmt, doch wurde gefunden, daß in einem 9 mm weiten Rohr die Flamme bei gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen nicht mehr fortschreitet, wenn der H-Gehalt 11,8% u. darunter oder 63,5% u. darüber beträgt. Der kühlende Einfluß

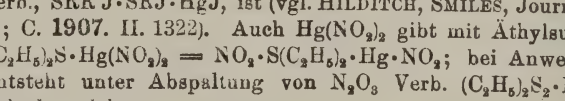
der Wandungen u. damit der Rohrweite verschwindet nahezu, wenn der H-Gehalt, also auch die Wärmeleitfähigkeit, der Gemische groß ist. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 83—89. Jan. 1916. [20/11. 1915]. London. Imp. College of Science and Technol. Japan. Tohoku Imperial Univ. Departm. of Mining.) FRANZ.

Organische Chemie.

Wilfrid Ernest Slater, *Der Einfluß verschiedener Oberflächen auf die Zersetzung des Methans. Methan* wurde in einem Porzellanrohr, in das Schiffchen mit SiO_2, Al_2O_3, MgO, CaO, BaO, Holzkohle, Graphit, SiC, Fe oder Cu in fein gepulverter Form gestellt waren, 5 oder 10 Minuten lang auf 910° erhitzt. Wenn auch die Verss. keine quantitative Bedeutung haben, so ergibt sich doch aus den in den einzelnen Fällen erhaltenen, recht verschiedenen Mengen H, daß die Geschwindigkeit der Zers. des CH_4 nicht nur von der Größe der erhitzten Oberfläche (BONE, COWARD, Journ. Chem. Soc. London **93**. 1197; C. **1908**. II. 763), sondern auch von ihrer stofflichen Beschaffenheit abhängt. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 160 bis 164. Febr. [13/1.] Manchester. Univ. Chem. Abt.) FRANZ.

Torsten Thunberg, *Untersuchungen über autoxydable Substanzen und Systeme von physiologischem Interesse. Vierte Mitteilung. Katalytische Beschleunigung der Sauerstoffaufnahme des Lecithins durch Kaliumbichromat.* (Dritte Mitteilung vgl. Skand. Arch. f. Physiol. **30**. 285; C. **1914**. I. 458.) Während $K_2Cr_2O_7$ gewöhnlich durch Abgabe seines O oxydiert, kann es auf käufliches Lecithin auch als Überträger von Luft-O wirken, und zwar schon in 0,0001-molarer Lsg., in größerer Konzentration auch auf freie ungesättigte Fettsäuren, deren Glyceride und Seifen. Gegen Leinölemulsion war unter gleichen Verhältnissen *$FeCl_3$* weniger wirksam, *$MnCl_2$*, *$NiSO_4$*, *$CoCl_2$* und *$CuSO_4$* unwirksam. Auf freie Leinölsäure wirkten $K_2Cr_2O_7$ und $FeCl_3$ ungefähr gleich, $CuSO_4$ und $CoCl_2$ auch nicht unbedeutend, $MnCl_2$ und $NiSO_4$ beinahe nicht. Dagegen wirkte bei Leinölsäureseife $CoCl_2$ am kräftigsten, dann kamen $FeCl_3$ und $CuSO_4$, erst an vierter Stelle $K_2Cr_2O_7$. — Es wird die Möglichkeit erörtert, daß die hier behandelte Wrkg. des $K_2Cr_2O_7$ auch bei dessen Verwendung in der histologischen Technik in Betracht kommt. (Skand. Arch. f. Physiol. **33**. 228—30. [30/5. 1916.] Lund. Physiol. Inst. d. Univ.). SPIEGEL.

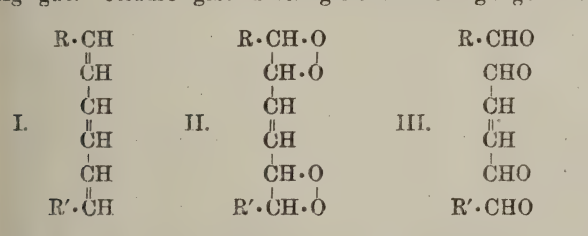
Prafulla Chandra Rây, *Mercurimercaptidnitrite und ihre Reaktion mit Alkyljodiden. Verbindungen der Disulfoniumreihe.* Mercurinitrit gibt mit Mercaptanen Mercurimercaptidnitrit, $R{\cdot}S{\cdot}HgNO_2$, deren Konstitution durch die Umsetzung mit Alkyljodiden zu Alkyldisulfid, Hg_2J_2 und $R{\cdot}NO_2$ (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1251; C. **1915**. II. 1127) bewiesen wird. Die letztere Rk. bleibt hierbei aber nicht stehen, denn Hg_2J_2 vereinigt sich mit J, das aus zers. Alkyljodid stammt, zu HgJ_2, das dann weiter mit R_2S_2 und RJ die Verb. $R_2S_2{\cdot}HgJ_2{\cdot}RJ$ liefert, die eine Disulfoniumverb., SRR'J·SRJ·HgJ, ist (vgl. HILDITCH, SMILES, Journ. Chem. Soc. London **91**. 1396; C. **1907**. II. 1322). Auch $Hg(NO_2)_2$ gibt mit Äthylsulfid eine Sulfoniumverb., $(C_2H_5)_2S{\cdot}Hg(NO_2)_2 = NO_2{\cdot}S(C_2H_5)_2{\cdot}Hg{\cdot}NO_2$; bei Anwendung von Äthyldisulfid entsteht unter Abspaltung von N_2O_3 Verb. $(C_2H_5)_2S_2{\cdot}Hg(NO_2)_2{\cdot}HgO$, und zwar nach dem Schema:



Experimentelles. *Mercuriäthylmercaptidnitrit*, $C_2H_5O_2NSHg$ = $C_2H_5 \cdot S \cdot HgNO_2$, aus Natriummercurinitrit in ziemlich konz. wss. Lsg. bei Zusatz von Äthylmercaptan in verd.-alkoh. Lsg. unter Umrühren; gelblicher, krystallinischer Nd., bei 31° lösen 20 ccm W. 0,0016 g, wird durch HCl zers. — *Mercurimethylmercaptidnitrit*, CH_3O_2NSHg, weiße Krystalle. — *Äthyldisulfoniummercurijodid*, $C_6H_{15} \cdot J_3S_2Hg$ = $(C_2H_5)_2SJ \cdot S(C_2H_5)J \cdot HgJ$, aus Mercuriäthylmercaptidnitrit bei 2—3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, gelbe Krystalle aus Aceton + Ä., F. 112°, unl. in W., A. — *Verb.* $C_5H_{13}J_3S_2Hg$ = $(C_2H_5)_2S_2 \cdot HgJ_2 \cdot CH_3J$, aus Mercuriäthylmercaptidnitrit u. CH_3J, gelbliche Krystalle aus Aceton + Ä., F. 86°. — *Verb.* $C_4H_{11}J_3S_2Hg$ = $(CH_3)_2S_2 \cdot HgJ_2 \cdot C_2H_5J$, aus Mercurimethylmercaptidnitrit u. C_2H_5J, Krystalle aus Aceton + Ä., F. 69—71°. — *Verb.* $C_7H_{17}J_3S_2Hg$ = $(C_2H_5)_2S_2 \cdot HgJ_2 \cdot C_3H_7J$, aus Mercuriäthylmercaptidnitrit und Propyljodid, gelbliches Krystallpulver aus Aceton + Ä., F. 75—78°. — *Verb.* $C_5H_{13}J_3S_2Hg$ = $(CH_3)_2S_2 \cdot HgJ_2 \cdot C_3H_7J$, aus Mercurimethylmercaptidnitrit und Propyljodid, gelbliche Krystalle aus Aceton + Ä., F. 99 bis 102°. — *Verb.* $C_4H_{10}O_8N_2S_2Hg_2$ = $(C_2H_5)_2S_2 \cdot Hg(NO_2)_2 \cdot HgO$ (I.), aus $Hg(NO_2)_2$ bei Zusatz von Äthyldisulfid in A. unter Umrühren, mkr. Nadeln, wird durch HCl unter Freiwerden von N_2O_3 gel. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 131—38. Febr. 1916. [16/12. 1915]. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) FRANZ.

Frederick Daniel Chattaway und **John Malthouse Harrison**, *Die Reaktion zwischen Tetranitromethan und Kaliumferrocyanid.* Schüttelt man 10 g *Tetranitromethan* 1 Stde. lang mit 50 g Kaliumferrocyanid in 150 ccm W., so erhält man etwa 8 g *Kaliumacitrinitromethan*, $K \cdot CO_6N_3$, während KNO_3 u. $K_3Fe(CN)_6$ in der neutralen Lsg. bleiben. Dieselbe Rk. gelingt auch mit *Bromtrinitromethan*. Chlor- und Brompikrin reagieren nicht mit $K_4Fe(CN)_6$; bei ihnen scheint keine Lockerung eines Substituenten durch die Raumerfüllung der mit C verbundenen Gruppen einzutreten. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 171—74. Febr. [3/1.] Oxford. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Arthur Henry Salway, *Untersuchungen über die Oxydation ungesättigter, fetter Öle und ungesättigter Fettsäuren.* Teil I. *Die Bildung von Acrolein bei der Oxydation von Leinsamenöl und Linolensäure.* Um die beim *Trocknen fetter Öle* (vgl. KING, Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 502; C. **1915**. II. 444) eintretenden chemischen Veränderungen zu untersuchen, wurden *Linolensäure* und *Leinsamenöl* bei 100° mit Luft oder O bis zur Sättigung behandelt. Hierbei wurde in einer mit W. beschickten Vorlage *Acrolein* gefunden, das beim Schütteln mit Ag_2O acrylsaures Ag gab. Ölsäure gibt unter gleichen Bedingungen kein Acrolein. Die B. des Acroleins läßt sich leicht erklären, wenn die Linolensäure die Formel I. hat; bei der Addition von O würde das Dioxygenid (II.) entstehen, das bei der Spaltung (III.) den unbeständigen Fumaraldehyd gibt, der in Acrolein und CO oder nach vorheriger Oxydation in Acrolein und CO_2 zerfällt. Die Formel I. stimmt nun nicht mit der von ERDMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. **74**. 179; C. **1911**. II. 1677) aufgestellten überein; es ist aber nicht ausgeschlossen, daß Linolensäure ein Gemisch zweier stereoisomeren Formen ist. Das *Linoxyn* kann durch Polymerisation der bei der Spaltung des Oxygenids entstehenden Aldehyde gebildet



werden. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 138—45. Febr. 1916. [23/12. 1915]. Port Sunlight. Lever Brothers, Ltd. Unters.-Abt.) FRANZ.

William Edward Garner und **Daniel Tyrer**, *Notiz über die Darstellung von Diäthylamin.* Man sättigt ein Gemisch von 8000 ccm A. und 3000 g Äthylbromid während eines Tages mehrfach mit NH_3, entfernt nach 24 Stdn. das krystallisierte NH_4Br, destilliert A. und C_2H_5Br ab, fügt W. hinzu, kocht die letzten Reste A. weg, zers. die Salze mit starkem NaOH, destilliert die Amine ab und fraktioniert sie unter Benutzung eines gut wirkenden Aufsatzes. Hierbei wurden 10,9% Monoäthylamin und 17,9% Diäthylamin erhalten. Das Monoäthylamin kann weiter zu 50% in Diäthylamin übergeführt werden, doch muß beim Zusammengeben mit C_2H_5Br gut gekühlt werden. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 174—75. Febr. 1916. [11/12. 1915]. London. Univ. College.) FRANZ.

Raphael Heber Callow, **William Cudmore Mc Cullagh Lewis** und **Gerald Nodder**, *Studien über Katalyse.* Teil III. *Vorläufige Messungen der infraroten Absorptionsspektren von Chlorwasserstoff, Kaliumchlorid und Essigsäuremethylester in wässeriger Lösung.* (Teil II.: Journ. Chem. Soc. London **107**. 233; C. **1915**. I. 1200.) Mittels eines Radiomikrometers wurden die *infraroten Absorptionsspektren* von *Chlorwasserstoff, Kaliumchlorid* u. *Essigsäuremethylester* in wss. Lsg. im Bereich 1—2,1 μ untersucht. Hinsichtlich der Lage der Absorptionsbänder, die bei 1,12 μ, 1,55 μ u. etwa 2,1 μ gefunden wurden, zeigen diese Stoffe eine bemerkenswerte Übereinstimmung. Diese Bänder zeigt auch das W., abgesehen von einer kleinen Verschiebung zu den längeren Wellen. Vermutlich ist dieses Verhalten auf die B. von Additionsverbb. des W. mit den gel. Stoffen zu erklären. Ein Unterschied besteht aber darin, daß HCl im Infrarot viel stärker absorbiert als KCl, was im Einklang ist mit der *Strahlungstheorie der homogenen Katalyse* (vgl. Teil II), nach welcher ein positiver Katalysator ein Stoff ist, der die Strahlungsdichte in einzelnen Teilen des Infrarots erhöht; die Existenz eines Absorptionsbandes erhöht aber die Strahlungsdichte abnorm für Wellenlängen unterhalb des Bandes und vermindert sie für Wellen oberhalb desselben. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 55—67. Januar 1916. [12/11. 1915.] Liverpool. Univ. MUSPRATT-Lab.) FRANZ.

Robert Owen Griffith und **William Cudmore Mc Cullagh Lewis**, *Studien über Katalyse.* Teil IV. *Stöchiometrische und katalytische Wirkungen der schrittweisen Ersetzung des einen reagierenden Stoffes durch einen anderen in der „sauren" Hydrolyse des Essigsäuremethylesters.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Messung der Hydrolysengeschwindigkeit des *Essigsäuremethylesters* in Ggw. von HCl oder Trichloressigsäure ergab das bereits bekannte Resultat, daß die monomolekulare Konstante und die wegen der Umkehrung korr. Konstante von der anfänglichen Zus. des Systems abhängig ist, so daß beide mit der Konzentration des Esters wachsen. Diese Erscheinung kann weder durch den Eintritt eines Gleichgewichtspunktes (OSTWALD), noch durch die Änderung der Dissoziation des Katalysators erklärt werden. Eine ausreichende Erklärung bietet aber die Annahme, daß der reagierende Stoff eine Additionsverb. von Ester und W. ist, deren Dissoziationsgrad abnimmt, wenn die M. des W. abnimmt, d. h. das W. wirkt stöchiometrisch (vgl. vorst. Ref.) u. gleichzeitig durch seine starke Dissoziationkraft negativ katalytisch. Die Gleichgewichtskonstante der Rk. zwischen W. und Essigmethylester wurde bei 25° zu 4,6 gefunden, wenn die Konzentration des HCl nicht größer als n. ist. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 67—83. Jan. 1916. [12/11. 1915.] Liverpool. Univ. MUSPRATT Lab.) FRANZ.

J. Böeseken, *Katalytische Reduktion in Gegenwart von Platin und Palladium.* (Unter Mitwirkung von Frl. O. B. Van der Weide und C. P. Mom.) Bei Unterss. über die Reduktion von *Tetrolsäure* wurde beobachtet, daß die Reduktionsgeschwindigkeiten dieser S. und der bei der Reduktion der letzteren zur Buttersäure entstehenden *α-Crotonsäure* und *Isocrotonsäure* beinahe gleich und von der Konzentration unabhängig sind. Da die Reduktionsgeschwindigkeiten von *Sorbinsäure*, *Zimtsäure*, *Trichloracrylsäure* und *Pentachlorpropionsäure* ebenfalls keine großen Unterschiede zeigen, so nimmt Vf. an, daß keine chemische Rk., sondern eine physikalische Erscheinung, beispielsweise eine Diffusion gemessen wurde. Diese Annahme wird gestützt durch das Verhalten der *Undecylen-* u. der *Ölsäure.* Erstere lieferte mit dem Paalschen Katalysator eine schäumende Fl., und der H wurde rascher absorbiert als in den anderen Fällen. Ölsäure wurde fast garnicht reduziert und lieferte eine halbfeste Seife. Die Reduktion beginnt hier normal und kommt nach Gerinnung der Lsg. sofort zum Stillstand. Zimtsäure wird nicht reduziert, wenn sie mit Ölsäure nach eingetretener Gerinnung vermischt wird. — Vff. haben nun den Einfluß von metallischen Katalysatoren untersucht, um festzustellen, ob zwischen den chemischen u. physikalischen Eigenschaften der Katasatoren und der ungesättigten Verbb. eine Beziehung besteht. Es wurde ferner der Einfluß der Menge und Qualität des Pt usw. auf die Reduktion untersucht.

Experimentelles. Reduktion mit Palladiumsol nach Paal. Dieser Katalysator wurde in einer stabilen und einer unstabilen Form erhalten. Die Aktivität des ersteren blieb während eines Monats konstant, die des anderen hat bereits nach 11 Tagen stark abgenommen. Die Verss. wurden in einer Schüttelente (vgl. Paal, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 813; C. **1908**. I. 1525) ausgeführt. — Einfluß des Schüttelns auf die Reduktion. Zwischen der Schüttelgeschwindigkeit und der H-Absorption durch *Crotonsäure* herrscht eine gewisse Proportionalität (vgl. im Original). Ähnliche Ergebnisse wurden mit *Isocrotonsäure* u. *Tetrolsäure* (die Absorptionsgeschwindigkeit war während der ganzen Reduktionsdauer konstant) erzielt. Die Reduktionsgeschwindigkeit betrug (bei Anwendung von 0,5 g Säure und 0,04 g Pd-Sol; Temperatur 25°, Atmosphärendruck) ca. 4—4,5 ccm H_2 in der Minute. *Zimtsäure* (0,86 g Säure, 0,04 g Pd; 25,5°) wird in 22 Minuten gänzlich reduziert zu Hydrozimtsäure; Absorptionsgeschwindigkeit ca. 9 ccm H_2. — *Undecylensäure* wird unter denselben Bedingungen in 6—10 Minuten gänzlich reduziert. Die Reduktion der *Sorbinsäure*, $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$, zeigt keine Unregelmäßigkeit; sie wird etwas verlangsamt nach der Absorption von ca. 1,5 Mol. H_2. Ähnlich verläuft die Reduktion der *Tetrolsäure.* — Die Reduktion von *Trichloracrylsäure* führt zur *Propionsäure*; die Cl-Atome werden mit beinahe derselben Geschwindigkeit reduziert, wie die Äthylenbindung. — *Pentachlorpropionsäure* (0,71 g S., 0,02 g Katalysator): nach Absorption der Hälfte der berechneten H-Mege flockte der Katalysator aus; die Absorptionsgeschwindigkeit des H ist beinahe konstant und beträgt 10—12 ccm in der Minute. — Die Reduktion von *Ölsäure* (1,64 g S., 0,04 g Pd) begann mit großer Geschwindigkeit, bald aber bildete sich Seife, und die Absorption kam zum Stillstand. Bei Anwendung sehr kleiner Mengen verlief die Reduktion sehr rasch. Bei der Reduktion eines Gemisches von *Öl- und Zimtsäure* hörte die Reduktion auf nach der B. der Seife. Der Katalysator scheint sich demnach mit einer Seifenschicht zu bedecken, die das Eindringen der Zimtsäure unmöglich macht.

Verss. mit dem Katalysator von Paal (wenig aktiv und unbeständig). Für die Verss. wurde je 0,005 Mol. S. und 0,04 g Pd verwendet. *Zimtsäure:* Absorptionsgeschwindigkeit am ersten Tage (25°) 3 ccm H in der Minute. Verss. zur Reduktion von *Glutakonsäure*, *Aconitsäure*, *Itaconsäure*, *Cyclopentadiencarbonsäure* und *Äthylentricarbonsäure* verliefen negativ. 5 Tage nach Herst. des Kata-

lysators betrug die Reduktionsgeschwindigkeit von Zimtsäure 1,5—1,7 ccm in der Minute. — *Maleinsäure* (am 6. Tage): die Absorption verlief normal; Geschwindigkeit: 1,1 ccm H. — *Vinylglykolsäure* (am 8. Tage): die Reduktionsgeschwindigkeit ist konstant aber gering (0,5 ccm in der Minute). — *Zimtsäure*, 8 Tage nach Herst. des Katalysators: Reduktionsgeschwindigkeit 0,3 ccm.

Reduktionen mit Palladiumsol nach Skita. *Zimtsäure* (0,5 g S., 0,04 g Pd, 26°): die Geschwindigkeit ist konstant; der Benzolkern wird nicht reduziert; Anfangsgeschwindigkeit = ca. 2,7 ccm in 1 Min. — *Itaconsäure:* die Reduktionsgeschwindigkeit (1,7—1,9 ccm) ist konstant. — *Mesaconsäure:* Geschwindigkeit = 1,1 ccm in 1 Min. — *Citraconsäure:* angewandt wurde der zur Reduktion von Mesaconsäure gebrauchte Katalysator; nachdem die Reduktion vollendet war, wurde dieselbe Menge der isomeren S. zugesetzt; die Reduktion begann von neuem mit derselben Anfangsgeschwindigkeit = 1,0 ccm in der Minute. — *Vinylglykolsäure* (Zn-Salz): Reduktionsgeschwindigkeit = 2,7 ccm pro Minute. — *Muconsäure;* die H-Absorption ist normal; Geschwindigkeit = 2,7—2,9 ccm pro Minute. — *Cyclopropandicarbonsäure-1,1* u. *Äthylentricarbonsäure* werden nicht angegriffen; *Aconitsäure* sehr langsam.

Reduktion mit Platin nach Fokin-Willstätter. Der nach Loew dargestellte Katalysator (im folgenden als PtL bezeichnet) ist wenig konstant. Vff. haben den Katalysator noch in folgender Weise dargestellt (im folgenden als PtM bezeichnet): zur Lsg. von 2,5 g H_2PtCl_6 in 5 ccm W. gibt man 5 ccm 30%ig. Formalin. Nach Zugabe von 50 ccm 20%ig. NaOH kocht man bis zur Entfärbung des schwarzen Schaumes; das Pt kann dann mühelos gewaschen werden. Die Aktivität dieses Pt war nicht immer dieselbe. — Reduktion von *Citraconsäure* (0,65 g S., 0,1 g PtL in Eg. — Suspension; 25°): Zeit in Minuten: 5, 10, 15, 20, 25, 35, 45; H_2 in ccm: 9, 18, 26, 32, 35, 41, 51. Gibt man nach erfolgter Reduktion 0,58 g *Maleinsäure* hinzu, so verläuft die Absorption sehr langsam. — Reduktion von *Cyclopropan:*

114 ccm C_3H_6 + 126 ccm H_2: { Minuten 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 180 / ccm H_2 18, 32, 41, 50, 57, 63, 70, 81

Äthylen (203 ccm + 115 ccm H_2): { Minuten 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 180 / ccm H_2 26, 41, 53, 64, 75, 84, 96, 112

Reduktion von *Zimtsäure* (0,5 g S., 0,1 g PtL, 25,2°): die Geschwindigkeit (13,5 ccm in 5 Min.) ist konstant bis zur Addition von 1 Mol. H_2; darauf sinkt die Geschwindigkeit. Der Benzolkern wird also langsamer reduziert als die Seitenkette. Die Geschwindigkeit bleibt dann bis zur Addition von weiteren 3 Mol. H_2 konstant. Um zu sehen, ob die gebildete *Octohydrozimtsäure* die Katalysatoroberfläche vergiftet, wurde nach beendeter Absorption Zimtsäure zugesetzt; die Reduktion verlief tatsächlich langsamer, was jedoch angesichts der Unbeständigkeit des Katalysators nicht auf die Giftigkeit der Octohydrozimtsäure schließen läßt. Bei Zugabe von Octohydrozimtsäure zur Zimtsäure vor der Absorption von 1 Mol. H_2 konnte eine Geschwindigkeitsabnahme nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die Verss. wurden mit dem PtM wiederholt; auch hier zeigt sich eine Diskontinuität. Die Ergebnisse sind im Original in Diagrammen vereinigt. Diese Geschwindigkeitsunterschiede werden durch Erhöhung der Katalysatormenge verkleinert, was darauf hinweist, daß es sich hier um ein physikalisches Phänomen handelt. Nach Erhitzen mit Essigsäure nimmt die Wirksamkeit des Katalysators ab. Setzt man ihn einer Hg-Lampe aus, so wird die Reduktionsgeschwindigkeit bedeutend erhöht. Die Beschaffenheit der Katalysatoroberfläche ist von größter Bedeutung für die Reduktion. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**. 260—87. [30/11. 1915.] Organ.-chem. Lab. Techn. Hochschule. Delft.) Schönfeld.

Alfred Coehn und **Gustav Sieper**, *Über Bildung und Zersetzung des Kohlendioxyds im ultravioletten Licht.* Es wird gezeigt, daß bei der Bestrahlung von CO_2 mit ultraviolettem Licht sich ein mit der Zeit unveränderlicher stationärer Zustand einstellt. Die Wellenlänge des bei der Zers. des Kohlendioxyds wirksamen Lichtes ist kleiner als 254 $\mu\mu$. Die Zers. wächst mit abnehmendem Druck stärker an, als dem Massenwirkungsgesetz entspricht, und zwar erfolgt sie ähnlich wie bei dem photochemischen Wasserdampfzerfall, aber entgegen dem Ergebnis der SO_3-B. umgekehrt proportional dem Druck. Die Zers. ist sehr empfindlich gegenüber Spuren von Wasserdampf, und zwar im entgegengesetzten Sinne wie fast alle anderen bekannten Rkk. Die bei Atmosphärendruck etwa 18% betragende Zers. des scharf getrockneten Gases wird durch einen sehr geringen Feuchtigkeitsgehalt bis zu 0,1% herabgedrückt. Dabei entsteht weder Formaldehyd, noch Ameisensäure. Auch sonst erfährt der Wasserdampf dabei keine merkliche chemische Veränderung. Dagegen wurde nachgewiesen, daß bei Belichtung eines Gemisches aus gleichen Teilen CO_2 und H_2 Formaldehyd gebildet wird. Ozon ist im ultravioletten Licht noch bei 240° beständig. (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 347—81. 18/4. [März 1915.] Göttingen. Photochem. Abt. des Inst. f. physikal. Chemie.) Byk.

E. Artini, *Über die Krystallgestalt des α-Trinitrotoluols.* Die im Anschluß an die Arbeiten von Artini und Contardi (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**. II. 464; **24**. 888; C. **1915**. I. 731; **1916**. I. 1019) vorgenommene Unters. ließ das monokline System (prismatische Klasse) feststellen, während Friedländer (Ztschr. f. Krystallogr. **3**. 168) rhombische Symmetrie gefunden hatte: 1,64047 : 1 : 0,61936, $\beta = 89° 29' 9''$. Die tafeligen Krystalle sind oft einfach (nach {100}) oder polysynthetisch verzwillingt. D. 1,654. Mol.-Gew. 227,07. Mol.-Vol. 137,29. $\chi = 8{,}4181$, $\psi = 5{,}1315$, $\omega = 3{,}1782$. Morphologische Beziehungen zum 1,3,5-Trinitrobenzol werden ersichtlich, wenn bei letzterem die Werte der topischen Parameter verdoppelt werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **24**. II. 274—79. 10/10. 1915.) Etzold.

Arthur Bramley, *Die Untersuchung binärer Gemische.* Teil I. *Die Dichten und Viscositäten von Gemischen mit Phenol.* Die Viscosität-Zus.-Kurven binärer Gemische lassen sich in zwei Gruppen einordnen, je nachdem sie oberhalb oder unterhalb der geradlinigen Verbindungslinie der Viscositäten der reinen Bestandteile liegen. Im ersten Falle handelt es sich um Gemische chemisch indifferenter Stoffe, welche beim Mischen Dissoziation erleiden; da es aber keine linearen Viscositätsisothermen gibt, müßten alle Fll. assoziiert sein, was jedoch bisher noch nicht allgemein bewiesen ist. Im anderen Falle entstehen Verbb., wobei es aber Ausnahmen gibt, z. B. die Gemische von Aceton und Phenol. In einzelnen Fällen können beide Wrkgg. einander entgegenwirken. — Die Gemische von Phenol mit Bzl., Chlorbenzol und Nitrobenzol geben Kurven, welche stark konvex gegen die Zus.-Achse sind, Gemische mit Basen geben konkave Kurven. Daß hier die saure Natur des Phenols wirksam ist, ergibt sich aus der konvexen Kurve der Gemische von Phenetol mit Anilin. Die Maxima der konkaven Kurven ändern sich allgemein mit der Temp., so daß aus der Lage des Maximums nicht auf die Zus. der entstandenen Verb. geschlossen werden kann; die Ursache dieser Erscheinung ist die ungleiche thermische Dissoziation des Phenolkomplexes u. der entstandenen Verb. Zum Unterschied von den Viscositätskurven sind die Dichte-Zus.-Kurven bei verschiedenen Tempp. nahezu parallel; Maxima und Größen der Kontraktion sind fast unabhängig von der Temp. Hiernach kann die Volumkontraktion nicht der bestimmende Faktor für die Erhöhung der Viscosität sein.

Experimentelles. *Phenol*: $D.^{10}_4$ 1,0835, $D.^{20}_4$ 1,0752, $D.^{59,9}_4$ 1,0414, $D.^{99,9}_4$

1,0065, $D.^{175}_4$ 0,9337; $\eta^{20} = 0{,}1104$, $\eta^{177} = 0{,}00490$. — *Benzol*: $D.^{20}_4$ 0,8772; $\eta^{20} = 0{,}00629$. — *Chlorbenzol*: $D.^{20}_4$ 1,1051; $\eta^{20} = 0{,}00768$. — *Nitrobenzol*: $D.^{20}_4$ 1,2021; $\eta^{20} = 0{,}01931$. — *Anilin*: $D.^{30}_4$ 1,0131, $D.^{80}_4$ 0,9700, $D.^{125}_4$ 0,9288; $\eta^{30} = 0{,}03145$, $\eta^{80} = 0{,}01100$, $\eta^{125} = 0{,}00637$. — *Phenetol*: $D.^{0}_4$ 0,9852, $D.^{20,2}_4$ 0,9666, $D.^{40,0}_4$ 0,9483, $D.^{80,0}_4$ 0,9110; $\eta^{0} = 0{,}1860$, $\eta^{20,2} = 0{,}1240$, $\eta^{80,0} = 0{,}00558$. — *p-Toluidin*: $D.^{39,9}_4$ 0,9703, $D.^{99,9}_4$ 0,9189, $D.^{175}_4$ 0,8502; $\eta^{39,9} = 0{,}02080$, $\eta^{92,9} = 0{,}00776$, $\eta^{175} = 0{,}00423$. — *Dimethylanilin*: $D.^{20}_4$ 0,9564, $D.^{80,0}_4$ 0,9070, $D.^{177}_4$ 0,8225; $\eta^{20} = 0{,}01387$, $\eta^{80,0} = 0{,}00658$. $\eta^{177} = 0{,}00341$. — *Diphenylamin*: $D.^{61}_4$ 1,0543, $D.^{81}_4$ 1,0377; $\eta^{61} = 0{,}0417$, $\eta^{81} = 0{,}02525$. — *Diphenylmethylamin*: $D.^{20,1}_4$ 1,0515, $D.^{40}_4$ 1,0359, $D.^{80}_4$ 1,0040; $\eta^{20,1} = 0{,}0722$, $\eta^{40} = 0{,}03835$, $\eta^{80} = 0{,}01735$. — *Chinolin*: $D.^{9,8}_4$ 1,1004, $D.^{20,1}_4$ 1,0925, $D.^{80}_4$ 1,0458, $D.^{125}_4$ 1,0085, $D.^{175}_4$ 0,9673; $\eta^{20,1} = 0{,}03635$, $\eta^{80} = 0{,}01250$, $\eta^{175} = 0{,}00547$. — *Pyridin*: $D.^{20}_4$ 0,9819, $D.^{60}_4$ 0,9424, $D.^{110}_4$ 0,8900; $\eta^{20} = 0{,}00941$, $\eta^{60} = 0{,}00578$, $\eta^{110} = 0{,}00385$. — *Aceton*: $D.^{9,95}_4$ 0,8031, $D.^{20,05}_4$ 0,7912, $D.^{49,8}_4$ 0,7559; $\eta^{9,95} = 0{,}00360$, $\eta^{20,05}$ 0,00323, $\eta^{49,8} = 0{,}00248$. Die übrigen Daten, insbesondere auch die der Gemische, sind im Original nachzusehen. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 10—45. Januar 1916. [12/11. 1915.] London. South Kensington. The Imp. College of Science and Techn.) FRANZ.

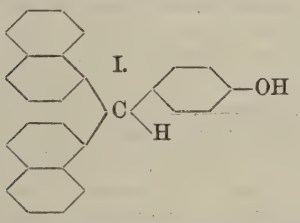
Paul Gaubert, *Über das Wachstum der Krystalle.* Unter Bezugnahme auf die Arbeit von DAUZÈRE (S. 86) weist Vf. darauf hin, daß durch die Beobachtungen dieses Forschers seine eigenen Arbeiten auf diesem Gebiete (Bull. Soc. franç. Minéral **27**. 233; **38**. 149; C. **1916**. I. 454) bestätigt würden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 471—73. [27/3.*].) DÜSTERBEHN.

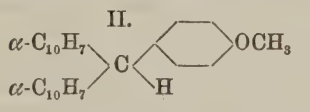
G. J. van Meurs, *Gleichgewichte in Systemen, in denen Wasser. ein Phenol und eine Base die Komponenten bilden.* Es wurden die heterogenen Gleichgewichte in den folgenden Systemen untersucht: Wasser-Phenol, NaOH, bezw. KOH, LiOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ bei 25°; Wasser, Resorcin, KOH, bezw. $Ba(OH)_2$ bei 30°. Die erhaltenen Resultate sind in Mol.-% in Tabellen zusammengestellt, und mit deren Hilfe wurden graphische Darstst. der Gleichgewichte entworfen. Die ersten 6 Systeme weisen in ihrer graphischen Darst. eine Binodalkurve auf. Diese Kurve stellt die aus W., Phenol und einer Base zusammengesetzten Flüssigkeitspaare dar, die bei 25° gegenseitig gesättigt sind. Das innerhalb der Binodalkurve gelegene Entmischungsgebiet ist bei allen Systemen nur klein; schon nach dem Zusatz einer ganz kleinen Menge Base verschwindet also die Entmischung im binären System W.-Phenol. Bei allen Systemen tritt eine aus mehreren Kurven gebildete Isotherme auf. Sie stellt die Lsgg. dar, welche bei 25, bezw. 30° mit den verschiedenen festen Phasen gesättigt sind. Die festen Phasen sind: Phenol, bezw. Resorcin, Phenolate, bezw. Resorcinate und die hydratierte Base. Die aufgefundenen Phenolate u. Resorcinate sind bei 25°: $C_6H_5ONa \cdot 3H_2O$, $C_6H_5OK \cdot 2H_2O$, $C_6H_5OLi \cdot 2H_2O$, $(C_6H_5O)_2Ca \cdot 3H_2O$, $(C_6H_5O)_2Ba \cdot 4H_2O$, $(C_6H_5O)_2Sr \cdot 4H_2O$, $C_6H_5ONa \cdot 2C_6H_5OH$, $C_6H_5OK \cdot 3C_6H_5OH$; bei 30°: $C_6H_5(OK)_2 \cdot 4H_2O$, $C_6H_4O_2Ba \cdot 2H_2O$ (?), $C_6H_4(OH)OK \cdot 2H_2O$. Die erhaltenen Verbb. sind bei der Untersuchungstemp. ohne Zers. in W. l. Die Löslichkeit der Phenolate bei 25° und die der Resorcinate bei 30° ist tabellarisch zusammengestellt. Bei Zusatz einer Base zu einer wss. Phenollsg. wird das Phenol schließlich großenteils als Phenolat aus der Lsg. verdrängt. (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 313—46. 18/4. 1916. [Sept. 1915.] Leiden. Anorg.-chem. Lab. d. Univ. und Roermond. Lab. d. Oberrealschule.) BYK.

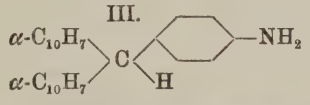
W. Schlenk, *Adolf von Baeyers Stellung zum Problem der basischen Natur des Kohlenstoffs.* Würdigung der Verdienste BAEYERS um die Erforschung des Triphenylmethyls u. verwandter Verbb. (Die Naturwissenschaften **3**. 596—99. 29/10. 1915. Jena.) FÖRSTER.

O. Magidson, *Über die Kondensation von Di-α-naphthylmethanderivaten mit Phenol und Anilin.* Bei Einw. von *Phenol* auf *Di-α-naphthylbrommethan* erhielten Vff. eine Verb., die mit der von SCHMIDLIN u. MASSINI aus *Di-α-naphthylcarbinol* und Phenol dargestellten und als *Phenyläther des Dinaphthylcarbinols* beschriebenen Verb. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2378. 2390; C. **1909**. II. 365) identisch war. Es liegt aber kein Äther, sondern *Oxyphenyldinaphthylmethan* vor. Die unter den Bedingungen von SCHMIDLIN und MASSINI durchgeführte Kondensation mit *Anilin* führt zum Hydrochlorid des Aminophenyldinaphthylmethans. Das Sulfat ergibt ein in Farbstoffe umwandelbares Diazoniumsalz; beim Erhitzen mit verd. Essigsäure oder H_2SO_4 geht es in Oxyphenyldinaphthylmethan über. Dieser Übergang macht die Annahme wahrscheinlich, daß die Kondensation in p-Stellung verläuft. Die beiden Kondensationsprodd. sind mit größerer Leichtigkeit aus Dinaphthylcarbinol als aus Dinaphthylbrommethan zugänglich.

Experimentelles. *Oxyphenyldi-α-naphthylmethan* (I.), erhalten durch vorsichtiges Erhitzen von 30 g Phenol mit 9 g Dinaphthylbrommethan bis zum Aufhören der HBr-Entw.; weiße, glänzende Kryställchen aus Bzl.; F. 213—215°; löst sich allmählich in k. konz. H_2SO_4 mit kirschroter Farbe; schneller l. beim Erwärmen; ll. in Aceton, Chlf., h. Bzl., sd. Eg.; wl. in k. Bzl., k. Eg., h. A. und Ä.; swl. in k. A.; unl. in Lg., PAe., W.; unl. in wss. KOH; zll. in h. alkoh. Lauge, die beim Abkühlen das Phenolat abscheidet. Die Verb. entsteht ferner nach einstündigem Erhitzen von 4 g Dinaphthylcarbinol mit 5 g Phenol in 25 ccm Eg. in Ggw. von mit HCl gesättigtem Eg.; wird beim Erhitzen mit HBr-haltigem Eg. nicht verändert. — *K-Phenolat*, $C_{27}H_{19}OK$; färbt sich bei ca. 235° dunkel; F. 245—255° unter Zers.; seidenglänzende Blättchen; unl. in W. — *Anisyldi-α-naphthylmethan*, $C_{28}H_{22}O$ (II.), erhalten durch Behandeln des vorstehend beschriebenen K-Phenolats







in sd. alkoh. KOH-Lsg. mit Dimethylsulfat; krystallinisches Pulver aus Essigester; F. 187—190°; unl. in PAe., Lg.; swl. in A.; zll. in Ä.; sll. in Bzl., Essigester, Chlf., Aceton. — *Aminophenyldi-α-naphthylmethan* (III.), erhalten durch 2—2½-stdg. Erhitzen von 18 g Dinaphthylcarbinol mit 20 g Anilinchlorhydrat, bezw. durch 1½-stdg. Erhitzen von 9 g Anilin mit 7 g Dinaphthylbrommethan; die alkoh. Lsg. des Reaktionsprodukt wurde zwecks Isolierung der Base mit NH_3-Gas behandelt; krystallinisches Pulver aus trockenem Bzl.; F. 225—226°; unl. in PAe., Lg.; fast unl. in A.; swl. in Ä.; besser l. in k. Bzl.; ll. in h. Bzl., Aceton, Chlf.; unl. in wss. Mineralsäuren; die Lsgg. der Base in Eg. scheiden bei Zusatz von starker H_2SO_4 oder HCl die entsprechenden Salze ab. — *Sulfat*, $C_{27}H_{21}N,H_2SO_4$; weiße Nadeln, die sich an der Luft rosa färben; sehr hygroskopisch; F. 325° unter Zers.; unl. in W., in KW-stoffen und in Ä.; wl. in A., Eg. unter teilweiser Zers. — *Hydrochlorid*, $C_{27}H_{21}N,HCl$; Nädelchen, verändert sich an der Luft; hygroskopisch; F. 210—214°. — Bei der Diazotierung des Sulfats mit Amylnitrit in Eg.-Lsg. bildet sich das *Diazoniumsalz;* gelbliches, krystallinisches Pulver, färbt sich an der Luft kirschrot; zers. sich langsam oberhalb 100°; β-Naphthol ruft eine Mennigefärbung hervor. Das Diazoniumsulfat in Eg. wird beim Behandeln mit W. bis zur beginnenden Trübung und Erhitzen mit H_2SO_4 in Oxydinaphthylmethan

übergeführt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1302—10. 24/7. 1915. Chem. Lab. der Univ. SCHANJAWSKI, Moskau.) SCHÖNFELD.

Paul Horrmann, *Beiträge zur Kenntnis des Pikrotoxins.* Die von ANGELICO (Gazz. chim. ital. **42**. II. 544; C. **1913**. I. 533) für das *Pikrotoxinin* u. das *Pikrotin* aufgestellten Konstitutionsformeln geben für die von ihm isolierten Derivate keine einwandfreie Erklärung. Vf. hat daher neue Unterss. in dieser Hinsicht angestellt, aus denen sich folgende Schlüsse ziehen lassen. *Pikrotoxinin* und *Pikrotin* sind Dilactone. Durch überschüssiges, wss. Alkali entstehen durch Aufspaltung beider Lactonringe die beiden um je 2 Mol. H_2O reicheren Dicarbonsäuren, die *Pikrotoxinindicarbonsäure*, $C_{15}H_{20}O_8$, und die *Pikrotindicarbonsäure*, $C_{15}H_{22}O_9$. Zwischenstufen der Aufspaltung sind die *α-Pikrotoxininsäure*, $C_{15}H_{18}O_7$, und die *β-Pikrotinsäure*, $C_{15}H_{20}O_8$, die nur 1 Mol. H_2O mehr enthalten als das Ausgangsmaterial und leicht durch überschüssiges Alkali in die entsprechenden Dicarbonsäuren übergeführt werden. Die leichte Aufspaltbarkeit der Lactongruppen durch wss. Alkali geringer Konzentration und die Beständigkeit der freien Oxysäuren deuten darauf hin, daß keine γ-Lactone vorliegen. Im Gegensatz zu den stark reduzierend wirkenden Bitterstoffen sind die aufgespalteten Verbb. mit Ausnahme der α-Pikrotoxininsäure beständig gegen ammoniakalische Silberlsg. und FEHLINGsche Lsg. Wahrscheinlich findet also bei der Einw. das Alkali nicht nur Aufspaltung, sondern auch Umlagerung statt.

Von den aufspaltbaren, einbasischen Säuren, der α-Pikrotoxininsäure und der β-Pikrotinsäure unterscheiden sich wesentlich die mit ihnen isomeren SS.: die *β-Pikrotoxininsäure*, die *α-Pikrotinsäure* u. die *Pikrotoxinsäure*. Sie sind ebenfalls indifferent gegen schwache Oxydationsmittel u. enthalten noch eine Lactongruppe, welche auch bei Einw. stärkerer Alkalien nicht angegriffen wird. Diese Verbb. werden aus dem Ausgangsmaterial mit Hilfe von alkoh. Alkali in Form ihrer Ester oder durch Erhitzen mit Mineralsäuren direkt erhalten. Die α-Pikrotoxininsäure wird durch kurzes Kochen mit 2-n. H_2SO_4 quantitativ in die β-Pikrotoxininsäure umgelagert. Dabei geht die große Empfindlichkeit gegen überschüssiges Alkali verloren.

Weiter ist jetzt die Funktion der Sauerstoffatome mit Ausnahme von einem sicher gestellt. Das Pikrotoxinin enthält von seinen 6 O-Atomen 4 als Lacton, 1 als Hydroxyl, die α-Pikrotoxininsäure 2 als Lacton, 2 als Hydroxyl, 2 als Carboxyl, die Pikrotoxinindicarbonsäure 3 als Hydroxyl, 4 als Carboxyl. Bei den entsprechenden Derivaten des Pikrotins ist je 1 Sauerstoff als Hydroxyl mehr vorhanden. Die β-Pikrotoxininsäure enthält 2 Sauerstoffe als Hydroxyl, 2 als Carboxyl. Die α-Pikrotinsäure, $C_{15}H_{20}O_8$, muß schon wegen ihrer engen Verwandtschaft zur Pikrotoxinsäure, $C_{15}H_{18}O_7$, ein Hydroxyl mehr haben wie diese, was durch den Versuch bestätigt wird. Alle drei zeigen darin Übereinstimmung, daß 3 Sauerstoffe sich dem Nachweis entziehen, von denen sie 2 in Lactonbindung enthalten.

Bemerkenswert ist das Verhalten der Bromderivate des Pikrotoxinins, $C_{15}H_{15}O_6Br$. Sie werden durch Alkali nur in die einbasischen Säuren $C_{15}H_{17}O_7Br$ übergeführt. Entbromt man diese, so reagiert die resultierende α-Pikrotoxininsäure mit überschüssigem Alkali schon in der Kälte weiter. Während die α-Pikrotoxininsäure durch alkal. Permanganatlsg. in der Kälte sofort oxydiert wird, werden die bromhaltigen SS. selbst in der Hitze kaum angegriffen. Im Pikrotoxinin ist ein O als Hydroxyl nachweisbar, bei beiden Bromderivaten keins. In Übereinstimmung hiermit geben die beiden Brompikrotoxininsäuren etwas mehr als zwei aktive O-Atome, 1 als Hydroxyl, 1 als Carboxyl. Dagegen zeigt die entbromte α-Pikro-

toxininsäure sofort wieder Zahlen für 2 Hydroxyl u. 1 Carboxyl. Vielleicht handelt es sich hier um eine durch das Brom verursachte sterische Hinderung.

Die von ANGELICO aufgestellten Formeln für das Pikrotoxinin u. das Pikrotin geben für die B. der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbb. keine Erklärung. Die Annahme einer Säureanhydridformation ist durch kein experimentelles Material gestützt. Durchaus willkürlich ist ferner die Verteilung der Hydroxylgruppen. Das von ANGELICO hauptsächlich zum Konstitutionsbeweis herangezogene Keton, $C_{14}H_{16}O_3$, kann erst dann mit Erfolg benutzt werden, wenn es durch eine Reihe von Zwischenprodd. mit dem Ausgangsmaterial genetisch verbunden ist.

Experimenteller Teil. *Pikrotoxinin* und *Pikrotin* spalten mit Alkali oder Baryt beim Kochen, langsamer auch in der Kälte Aceton ab. — *β-Pikrotinsäure*, $C_{15}H_{20}O_8$, liefert beim Eindampfen mit überschüssigem Alkali *Pikrotindicarbonsäure*, $C_{15}H_{22}O_9$. Krystalle aus Essigester. Zers. sich bei 271°. — *β-Pikrotinsäuremethylester*, $C_{16}H_{22}O_8$. Aus dem K-Salz der S. mit Methylalkohol und HCl-Gas. Krystalle aus W., F. 231°, l. in A., Chlf., W., zwl. in Bzl. — *Pikrotindicarbonsäure*, $C_{15}H_{22}O_9$, entsteht aus Pikrotin beim Stehen und Erhitzen mit Barytwasser. Krystalle aus Essigester oder Aceton. Zers. sich bei 271°, ll. in W., A.; l. in Essigester, Aceton, swl. in Bzl., Chlf. und Ä. Beständig gegen ammoniakal. Silberlsg. und gegen FEHLINGsche Lösung $[\alpha]_D^{17,5} = +37°2'$ (in W. c = 2,498), $+61°53'$ (in absol. A. c = 2,478). — $Ag_2C_{15}H_{20}O_9$. Krystalle aus W. — *α-Pikrotinsäure*, $C_{15}H_{20}O_8$. Aus Pikrotin beim Kochen mit 1%ig. Salzsäure. Krystalle aus Essigester. Zers. sich bei 258°, $[\alpha]_D^{17,5} = +71°29'$ (in absol. A. c = 1,259). α-Pikrotinsäure zerfällt beim Erhitzen über den F. in *Pikrotoxinsäure* (s. unten) u. *Pikrotinlacton*. Letzteres ist beständig gegen h. alkal. Permanganat, verd. und konz. h. Salpetersäure, Chromsäure in Eg. u. Salpeterschwefelsäure. Mit 20%ig. Kalilauge spaltet es bei 125° Aceton ab. — *Pikrotoxinsäure*, $C_{15}H_{18}O_7 + 2H_2O$, entsteht auch aus Pikrotoxinin beim Kochen mit 1%ig. Schwefelsäure. Derbe Nadeln mit 2 Mol. H_2O aus W., F. wasserfrei 230—231°, sll. in A., Eg., l. in Aceton, Essigester und W., swl. in Bzl., Lg. und Chlf. Entfärbt Brom in Eg. und alkal. Permanganatlsg. in der Kälte. Beständig gegen ammoniakal. Silberlsg. u. FEHLINGsche Lsg. — $AgC_{15}H_{17}O_7 + 2H_2O$. Derbe Prismen mit $2H_2O$ aus Wasser. — *Pikrotoxinsäuremethylester*, $C_{16}H_{20}O_7$. Aus dem Ag-Salz mit Methyljodid. Krystalle aus Essigester oder Bzl. Wasserhaltige Krystalle aus W., ll. in Aceton, A., Chlf., l. in W., Essigester u. Bzl., F. 171,5°, $[\alpha]_D^{17,5} = +87°36'$ (in absol. A. c = 4,966). — *Pikrotoxinsäureäthylester*, $C_{17}H_{22}O_7 + {}^1/_2H_2O$. F. 143,5°. Eigenschaften wie beim Methylester; $[\alpha]_D^{17,5} = +81°12'$ (in absol. A. c = 5,255). Mit methylalkoh. Kalilauge (oder Kaliummethylat) liefert Pikrotoxinin bei gewöhnlicher Temp. neben dem oben beschriebenen Pikrotoxinsäuremethylester den *Monomethylester der Pikrotoxinindicarbonsäure*, $C_{16}H_{22}O_8$. Derbe Prismen mit 1 Mol. H_2O aus W. Zers. sich bei 183°, ll. in A., Aceton, Eg., l. in W., Essigester und Ä. Nimmt in W. oder Eg. Brom auf. Entfärbt sodaalkal. Permanganat. Beständig gegen ammoniakalische Silberlsg. und FEHLINGsche Lsg.; $[\alpha]_D^{17,5} = +39°59'$ (in absol. A. c = 4,335). Liefert beim Eindunsten mit Silbernitratlösung und Umsetzung mit Methyljodid den schon bekannten *Dimethylester der Pikrotoxinindicarbonsäure*, $C_{17}H_{24}O_8$. F. 188°; $[\alpha]_D^{17,5} = +33°6'$ (in absol. A. c = 1,536). Analog liefert Pikrotoxinin mit äthylalkoh. Kalilauge (oder Kaliumäthylat) neben dem oben beschriebenen Pikrotoxinsäureäthylester den *Monoäthylester der Pikrotoxinindicarbonsäure*, $C_{17}H_{24}O_8$. Krystalle mit $1^1/_2$ Mol. H_2O aus W., mit 1 Mol. Essigester aus diesem Lösungsmittel. F. 161° unter Zers.; $[\alpha]_D^{17,5} = +39°49'$ (in absol. A. c = 4,479). Liefert über das Silbersalz den *Diäthylester der Pikrotoxinindicarbonsäure*, $C_{19}H_{28}O_8$. F. 132°. Löslichkeit wie beim Dimethylester. F. 132°; $[\alpha]_D^{17,5} = +37°4'$ (in absol. A. c = 1,259). Sowohl Pikrotoxinin als auch *α-Pikrotoxininsäure* liefern

bei der Spaltung mit wss. Alkali *Pikrotoxinindicarbonsäure*, $C_{15}H_{20}O_8$. Krystalle mit 6 Mol. H_2O aus W. oder mit 1 Mol. Essigester aus diesem Lösungsmittel. Zersetzt sich bei 163°, ll. in W. und A., l. in Essigester, swl. in Ä.; $[\alpha]_D^{17,5} = +31°\,9'$ (lufttrocken; in absol. A. c = 1,846). — $Ag_2C_{15}H_{18}O_8$. Fällung aus wss. Lsg. mit A. — *Pikrotoxinindicarbonsäuredimethylester*, $C_{17}H_{24}O_8$. Aus dem Ag-Salz mit Methyljodid. Krystalle aus W., F. 188°, sll. in A.; $[\alpha]_D^{17,5} = +34°$ (in absol. A. c = 1,749). Zum Schluß gibt Vf. in einer Tafel eine Übersicht der Zusammenhänge der hier beschriebenen Verbb. und in einer Tabelle die Ergebnisse der Best. aktiver Wasserstoffatome in den Substanzen. (Liebigs Ann. **411**. 273—314. 7/6. 1916. [9/12. 1915.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

Emil Fischer und **Max Bergmann**, *Über neue Galloylderivate des Traubenzuckers und ihrem Vergleich mit der Chebulinsäure.* Die Methoden der *teilweisen Acylierung des Traubenzuckers* (vgl. Fischer, Rund, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 88; C. **1916**. I. 244) lassen sich auch auf die *Gallussäure* anwenden. Aus der Monoacetonglucose entsteht zuerst *Trigalloylacetonglucose* und durch nachfolgende Hydrolyse die *Trigalloylglucose* selbst. Beide Körper verhalten sich im wesentlichen wie Gerbstoffe der Tanninklasse.

Die *Einführung der Galloylgruppe* kann mit Hilfe des Chlorids der Tricarbomethoxygallussäure (vgl. Fischer, Freudenberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 926; **47**. 2502; C. **1912**. I. 1709; C. **1914**. II. 1232), besser noch mit dem Chlorid der Triacetylgallussäure erfolgen. Beim Zusammenbringen des letzteren mit Acetonglucose und Chinolin entsteht eine *Tri-(triacetylgalloyl)-acetonglucose*, aus der durch vorsichtige Behandlung mit Alkali die Acetylgruppen abgespalten werden. Die erhaltene Trigalloylacetonglucose geht beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 in die amorphe Trigalloylglucose über. Die analog erhaltene *Tri-(trimethylgalloyl-)glucose* vermag noch 2 Acyle aufzunehmen: sie gibt bei Behandlung mit Chinolin und p-Brombenzoylchlorid *Tri-(trimethylgalloyl)-di-(p-brombenzoyl)-glucose.*

Die in gleicher Weise aus Diacetonglucose bereitete *Monogalloylglucose* gibt die ckarakteristischen Rkk. der Gerbstoffe nicht mehr, ist aber verschieden von der von Feist (Chem.-Ztg. **32**. 918; C. **1908**. II. 1352) aus dem türkischen Tannin erhaltenen, als Monogalloylglucose bezeichneten Substanz.

Die Annahme, daß die Chebulinsäure, die als Zuckerderivat erkannt wurde, eine Trigalloylglucose sei, konnte nicht experimentell bestätigt werden. Die chemischen Umwandlungen des synthetischen Produkts sind andere als diejenigen des natürlichen Körpers. Die Struktur der Chebulinsäure, die als Verbindung von Gallussäure und Zucker aufzufassen ist, bleibt noch aufzuklären.

Bei *Einw. von Diazomethan auf Tribenzoylglucose* findet Veränderung statt, doch scheint keine Methylierung am Zuckerrest einzutreten; das Produkt reduziert noch sehr stark Fehlingsche Lösung und nimmt leicht Brombenzoyl auf.

Experimentelles. *Triacetylgallussäurechlorid*, $(CH_3CO\cdot O\cdot)_3\cdot C_6H_2\cdot COCl$, erhalten durch kurzes Anwärmen von Triacetylgallussäure vom F. 171° (dargestellt aus Gallussäure und Essigsäureanhydrid unter Zusatz von $ZnCl_2$ auf dem Wasserbad) mit trockenem Chlf. und gepulvertem Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade, möglichste Entfernung von Chlf. und $POCl_3$ bei Unterdruck und Krystallisieren aus CCl_4; farblose Prismen vom F. 106—107° (korr.) nach vorherigem Sintern; ll. in k. Chlf. und w. Bzl.; schwerer in w. Ä.; zwl. in PAe. — *Tri-(triacetylgalloyl)-acetonglucose*, $[(CH_3CO_2\cdot)_3\cdot C_6H_2\cdot CO]_3\cdot C_6H_7O_6\cdot C_3H_6$, erhalten durch kräftiges Schütteln von scharf getrockneter Monoacetonglucose mit Chinolin (5 Mol.), Triacetylgallussäurechlorid (etwa 3,3 Mol.) und trockenem Chlf. und 5-tägiges Aufbewahren des Gemisches bei 50° unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit, alsdann Ausschütteln mit verd. HCl und W., Entfernen des Chlf. bei Unterdruck

u. Umlösen aus CH_3OH als schwach rötlichgelb gefärbte M.; ll. in Aceton, Essigäther, Chlf., h. Bzl.; zwl. in w. Ä.; swl. in h. PAe. und Lg. $[\alpha]_D^{15} = -66{,}5^0$ (0,2575 g gel. in 2,7185 g trockenem Aceton); $[\alpha]_D^{20} = -66{,}2^0$.

Trigalloylacetonglucose, $[C_6H_2(OH)_3 \cdot CO]_3 \cdot C_6H_7O_6 \cdot C_3H_6$, erhalten durch Zugabe von überschüssigem 2-n. NaOH unter dauerndem Schütteln und im Wasserstoffstrom zu einer alkoh.-äth. Suspension des feingepulverten und gesiebten Acetylkörpers innerhalb einiger Minuten, wobei die Temp. 20° nicht übersteigen darf, weitere Hinzugabe von W. und Schütteln bis zur Lsg., nach 1 Stde. genaues Neutralisieren mit H_2SO_4 und Abdestillieren des A. bei Unterdruck, Ausschütteln des zurückgebliebenen Öls mit Essigäther und Verdampfen des mit wenig W. gewaschenem Essigäthers; Ausbeute 80% der Theorie; amorphe, spröde, blätterige M. mit ganz schwachem Stich ins Bräunliche; zll. in w. W.; die nicht zu verd. wss. Lsg. scheidet bei 0° wieder einen großen Teil aus; ll. in Methyl- u. Äthylalkohol, Essigäther und Aceton; swl. in Bzl. und Chlf.; gibt mit $FeCl_3$ tiefblauviolette Färbung; gibt in 1%ig. Lsg. starke Fällung mit Leimlsg. und starke milchige Ndd. mit den wss. Lsgg. von Brucin-, Chinin- und Chinolinacetat oder Pyridin; schmeckt stark adstringierend, aber nicht sauer; die 20%ig., alkoh. Lsg. mit dem gleichen Volumen 10%ig., alkoh. Arsensäurelsg. gemischt, gesteht nach $^1/_2$—1 Minuten zu einer Gallerte, die 10%ig. Lsg. bleibt unter gleichen Bedingungen stundenlang flüssig; $[\alpha]_D^{20} = -93{,}32^0$ (0,1030 g gel. 2,5362 g trockenem Aceton); $[\alpha]_D^{21} = -92{,}75^0$.

Trigalloylglucose, $[C_6H_2(OH)_3 \cdot CO]_3 \cdot C_6H_9O_6$, erhalten durch Behandlung von *Tri-(triacetylgalloyl)-acetonglucose* mit Alkali in der eben beschriebenen Weise, Neutralisieren, Verjagen des A. und Ä. und Verd. der Fl. mit W. und H_2SO_4, bis der Säuregrad halb normal ist, 2-stdg. Erhitzen auf 70°, darauf folgend schnelles Erhitzen auf 95° und rasches Abkühlen, genaues Neutralisieren gegen Lackmus u. mehrmaliges Ausschütteln mit Essigäther und Verdampfen des Essigäthers nach dem Waschen mit W. und Schütteln mit wenig Tierkohle; Ausbeute 65% der Theorie; amorphe, spröde, ganz schwach gelbbraun gefärbte M., schmeckt bitter u. etwas adstringierend; l. in eiskaltem W.; ll. in CH_3OH, A., Aceton, Essigäther u. Pyridin; l. in Ä.; swl. in Chlf. und Bzl.; fällt in 1%ig. wss. Lsg. Leimlsg. sehr stark; gibt milchige oder ölige Fällungen mit Pyridin- u. wss. Lsgg. von Brucin-, Chinin- u. Chinolinacetat; gibt mit $FeCl_3$ tiefviolettblaue Färbung; gibt in 10%ig. alkoh. Lsg. mit der gleichen Menge 10%ig. alkoh. Arsensäurelsg. nach 1—2 Minuten eine Gallerte; das Drehungsvermögen schwankt; $[\alpha]_D^{20} = -118{,}6^0$ (0,1319 g gel. in 3,2598 trockenem Aceton); $[\alpha]_D^{20} = -107{,}2^0$; die Drehung stieg etwas bei 2-tägigem Aufbewahren.

Tri-(tricarbomethoxygalloyl)-acetonglucose, $[(CH_3O \cdot CO \cdot O)_3 \cdot C_6H_2CO]_3 \cdot C_6H_7O_6 \cdot C_3H_6$, erhalten durch Mischen von scharf getrockneter Monoacetonglucose mit Tricarbomethoxygalloylchlorid (3,7 Mol.), Chinolin (4,7 Mol.) und trockenem Chlf., Durchschütteln unter Eiskühlung u. nach 8—10 tägigem Stehenlassen bei 20° Eingießen in dünnem Strahl in stark gekühlten Methylalkohol unter Rühren; fast farblose, amorphe Flocken; ll. in Chlf., Essigäther u. Aceton; l. in Bzl.; wl. in A. u. CCl_4; $[\alpha]_D^{23} = -56{,}25^0$ (0,1074 g gel. in 3,2194 g Acetylentetrachlorid).

Tri-(trimethylgalloyl)-acetonglucose, $[(CH_3O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO]_3 \cdot C_6H_7O_6 \cdot C_3H_6$, erhalten durch Übergießen von scharf getrockneter Acetonglucose mit Trimethylgallussäurechlorid (3,6 Mol.), Chinolin (ca. 5 Mol.) und trockenem Chlf. und 5 tägiges Stehen der klaren Lsg. bei 50°; farbloses, amorphes Pulver; ll. in Bzl., Essigäther, Aceton, CCl_4, CH_3OH u. A.; gibt in alkoh. Lsg. keine Färbung mit $FeCl_3$; $[\alpha]_D^{25} = -89{,}30^0$ (0,2412 g gel. in 2,4911 g trockenem Aceton; $[\alpha]_D^{19} = -94{,}71^0$ (0,3650 g gel. in 3,6178 g trockenem Aceton). — *Tri-(trimethylgalloyl)-glucose*, $[(CH_3O) \cdot C_6H_2CO]_3C_6H_9O_6$, erhalten durch 3-stdg. Stehenlassen der mit konz. wss. HCl (D. 1,19) versetzten Eg.-Lsg. von Tri-(trimethylgalloyl)-acetonglucose u. Extraktion der beim Eingießen

der Lsg. in viel W. entstandenen zähen M. mit Essigäther, nachdem zuvor die Fl. mit festem K_2CO_3 neutralisiert war; $[\alpha]_D^{20} = -92{,}99°$ (0,2036 g gel. in 2,3067 g Aceton); $[\alpha]_D^{15} = -96{,}61°$ (0,2456 g gel. in 2,6573 g Aceton; amorph); ll. in k. CH_3OH, A., Bzl., Essigäther, Aceton; wl. in CCl_4; fast unl. in W.; gibt in wss.-alkoh. Lsg. keine Färbung mit $FeCl_3$; nimmt beim 48-stdg. Erwärmen mit p-Brombenzoylchlorid und Chinolin auf 60—70° 2 Brombenzoyle auf; die entstandene Verb. stellt eine fast farblose, blätterige, amorphe M. dar. — *Trigalloylglucose* gibt, in Aceton gelöst, bei langsamem Versetzen mit äth. *Diazomethanlsg.* unter Eis-Kochsalzkühlung u. darauf folgendes 5-stdg. Stehen des Gemisches bei 18° ein Methylierungsprodukt, das sich infolge seiner spez. Drehung als verschieden von der eben beschriebenen Tri-(trimethylgalloyl)-glucose erweist; $[\alpha]_D^{18} = -4{,}68°$ (0,1995 g gel. in 2,1444 g trockenem Aceton); reduziert FEHLINGsche Lsg.; gibt keine Färbung mit $FeCl_3$; durch Einw. von p-Brombenzoylchlorid u. Chinolin wurde ermittelt, daß nach der Behandlung mit Diazomethan noch mindestens 2 Hydroxyle zur Fixierung von Brombenzoyl vorhanden sind.

Triacetylgalloyldiacetonglucose, $(CH_3 \cdot CO_2)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_7O_6(C_3H_6)_2$, erhalten durch 2—3-tägiges Stehenlassen von reiner Diacetonglucose und Trimethylgallussäurechlorid (über 1,1 Mol.) mit einer Lsg. von trockenem Chinolin (fast 1,4 Mol.) in trockenem Chlf. bei 60°; amorphe, farblose M.; $[\alpha]_D^{18} = -30{,}13°$ (0,2467 g gel. in 2,3668 g trockenem Aceton); sll. in Ä., Essigäther, Aceton, Bzl.; l. in k. A.; wl. in Lg. u. PAe.; gibt in alkoh. Lsg. keine Färbung mit $FeCl_3$. — Bei Verwendung von Pyridin anstatt Chinolin entsteht ein Prod. von denselben äußeren Eigenschaften u. der gleichen spezifischen Drehung in Aceton ($[\alpha]_D^{18} = -30{,}41°$), weswegen beide Präparate als identisch angesehen werden. — *Galloyldiacetonglucose*, $(HO)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_7O_6(C_3H_6)_2$, erhalten durch Übergießen des Acetylkörpers mit absol. A. u. Ä. und Zugabe von 2-n. NaOH im Wasserstoffstrom unter dauerndem Schütteln im Verlauf von 10 Minuten (bei 18°); amorphe, blättrige, spröde M.; $[\alpha]_D^{18} = -33{,}82°$ (0,2071 g gel. in 2,1935 g Aceton); schmeckt stark bitter; zwl. in k. W., leichter l. in w.; ll. in CH_3OH, A., Ä., Essigäther und Aceton; zwl. in Bzl.; gibt in wss.-alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ tiefblaue Färbung; gibt in 1%ig., wss. Lsg. mäßig starke Fällungen mit Pyridin u. wss. Lsgg. von Brucin-, Chinin- und Chinolinacetat, mit 1%ig. Leimlsg. (in 2%ig. Lsg.) schwache Fällung; gibt in 20%ig. alkoh. Lsg. mit gleicher Menge 20%ig. alkoh. Arsensäurelsg. keine Gallerte; wird in alkoh. Lsg. durch alkoh. Lsg. von Kaliumacetat nicht gefällt. — *Galloylmonoacetonglucose*, $(HO)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_9O_6 \cdot C_3H_6$, erhalten durch Erwärmen von 2 g Galloyldiacetonglucose mit 20 ccm W. auf 70°, Zugabe des gleichen Volumens $^1/_2$-n. H_2SO_4 u. schnelle Erwärmung des Gemisches unter kräftigem Schütteln auf 70° (bis zur klaren Lsg.), rasche Abkühlung auf 0° und Zugabe von stark verd. NaOH bis zur neutralen Rk. auf Kongo (Dauer der Operation ca. 1 Minute); amorphe, spröde, farblose M.; $[\alpha]_D^{18} = -21{,}20°$ (0,1579 g gel. in 1,6637 g trockenem Aceton); $[\alpha]_D^{20} = -20{,}22°$ (0,2096 g gel. in 2,0327 g Aceton); ll. in W., A., Essigäther, Aceton; l. in Ä., swl. in Bzl.; schmeckt stark bitter u. gibt mit $FeCl_3$ tiefblaue Färbung; gibt in 5%ig. wss. Lsg. mäßig starke Fällungen mit wss. Lsgg. von Pyridin, Chinolin-, Chinin- und Brucinacetat, ll. im Überschuß des Fällungsmittels; gibt mit 1%ig. Leimlsg. geringen, im Überschuß l. Nd.; gibt in alkoh. Lsg. mit Kaliumacetat keinen Nd.

Monogalloylglucose, $(HO)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_{11}O_6$, erhalten durch 1-stdg. Erhitzen von 5 g Galloyldiacetonglucose mit 50 ccm 2-n. H_2SO_4 im Bad von 70°, Eindampfen der Lsg. auf $^2/_3$ im Vakuum und, nach Ergänzung auf das ursprüngliche Volumen, nochmaliges 1-stdg. Erwärmen auf 70° u. Abstumpfen nach dem Erkalten mit verd. NaOH; $[\alpha]_D^{18} = +46{,}50°$ (0,1266 g gel. in 2,5869 g Aceton); $[\alpha]_D^{18} = +47{,}15°$ (00,890g gel. in 1,7514 g Aceton); amorphe, farblose M.; ll. in A. und W.; zwl. in

Aceton, Essigäther, Ä.; gibt mit $FeCl_3$ tiefblaue Färbung; gibt in 20%ig. wss. Lsg. weder mit Pyridin, Chinolin-, Chinin- und Brucinacetat, noch mit 1%ig. Leimlsg. eine Fällung und bleibt auf Zusatz starker Mineralsäuren klar; mit KCN tritt höchstens spurenweise Rotfärbung ein; gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazinhydrochlorid, Natriumacetat und W. im Wasserbad *d-Phenylglucosazon;* zeigt mit der Glucogallussäure von FEIST u. HAUN (Arch. der Pharm. **251**. 483; C. **1914**. I. 362) nur darin Übereinstimmung, daß beide Körper mit Gelatinelsg. und Alkaloidsalzen die charakteristischen Rkk. des Tannins nicht geben. Kaliumsalz; farbloser, amorpher Nd., erhalten durch Versetzen der mäßig erwärmten, alkoh. Lsg. mit alkoh. Kaliumacetatlsg.

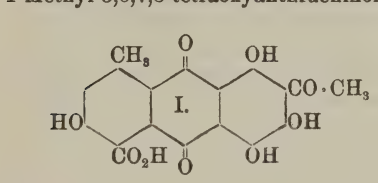
Die frühere Beobachtung (vgl. E. FISCHER und K. FREUDENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 918; C. **1912**. I. 1709), daß bei langandauernder Hydrolyse der *Chebulinsäure* mit verd. H_2SO_4 *Traubenzucker* gebildet wird, wurde durch eingehende Verss. bestätigt u. damit endgültig bewiesen, daß die Chebulinsäure den Tanninen nahesteht. Bei vergleichender Hydrolyse von Trigalloylglucose und Chebulinsäure zeigte sich, daß die *Trigalloylglucose* bei 70—80° stdg. Erhitzen mit der 10-fachen Menge n. H_2SO_4 fast vollständig in Gallussäure u. Zucker gespalten wird, daß dagegen die Zerlegung der Chebulinsäure auch bei Anwendung von 20%ig. H_2SO_4 (bei 24-stündigem Erhitzen) unvollständig bleibt. Die durch Einwirkung von Diazomethan auf Chebulinsäure (vergl. THOMS, RICHTER, Arbeiten aus dem Pharmaz. Inst. d. Univ. Berlin **9**. 78) erhaltene *Methylochebulinsäure*, die zum Unterschied von den genannten Vff. in der Kälte dargestellt wurde, stellt eine farblose, amorphe, harte u. bröckelige Substanz dar; $[\alpha]_D^{18} = +60{,}0°$ (0,1888 g gel. in 1,8298 g Aceton), $[\alpha]_D^{18}$ sank nach 6-stdg. Aufbewahren auf $+56{,}5°$. Bei 24-stdg. Erwärmen von Methylochebulinsäure mit p-Brombenzoylchlorid u. Chinolin auf 70—80° wurde ein schwach gelbes, amorphes Pulver erhalten, dessen Bromgehalt weit geringer ist als derjenige der auf gleiche Weise dargestellten Körper aus Tri-(trimethylgalloyl)-glucose oder aus der methylierten Trigalloylglucose.

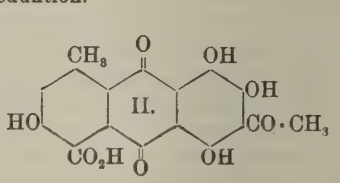
Tribenzoylglucose wurde durch 6-stdg. Stehen seiner Verb. mit Tetrachlorkohlenstoff, mit der 40-fachen Menge trockenen Acetons, das 1% HCl enthielt, in Tribenzoylglucose zurückverwandelt. Chebulinsäure konnte nicht zur Rk. mit Aceton und HCl gebracht werden.

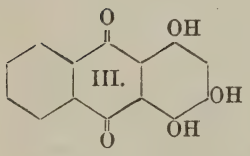
Die Verb. von Tribenzoylglucose mit Tetrachlorkohlenstoff liefert, in Aceton gel., mit äth. Diazomethanlsg. 5 Stdn. bei 18° aufbewahrt, eine schwach gelbe, spröde, blättrige Substanz; $[\alpha]_D^{17} = -3{,}20°$ (0,1775 g gel. in 2,5529 g A.); nach 20-stdg. Stehen war $[\alpha]_D^{18} = -3{,}9°$; sie reduziert noch sehr stark FEHLINGsche Lsg.; durch 72-stdg. Einw. von p-Brombenzoylchlorid u. Chinolin auf die Substanz bei 55° wurde eine amorphe Substanz erhalten, die 22,01% Brom enthielt. Aus diesem Resultat geht hervor, daß auch unter günstigen äußeren Bedingungen die reduzierende Gruppe der Glucose durch die Behandlung mit Diazomethan nicht in eine Methylglucosidgruppe verwandelt wird. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1916**. 570—94. 18/5. [11/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

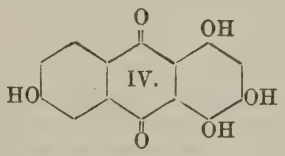
Otto Dimroth und **Reinhold Fick**, *Über den Farbstoff des Kermes.* Dritte Abhandlung. (Forts. von LIEBIGs Ann. **399**. 43; C. **1913**. II. 873.) Die früher in Aussicht gestellten synthetischen Verss. sind noch nicht abgeschlossen und haben die vollständige Synthese des Kermesfarbstoffs noch nicht ermöglicht; die Ergebnisse gestatten aber, zwischen den beiden damals für die Konstitution der Kermessäure aufgestellten Formeln I. und II. mit Sicherheit zugunsten der Formel I. zu entscheiden. Es wurde zunächst versucht, aus Phthalsäure und Oxyhydrochinon Purpurin herzustellen. Durch Zusammenschmelzen von Phthalsäureanhydrid und Triacetyloxyhydrochinon entstand eine Trioxybenzoylbenzoesäure, die mit konz.

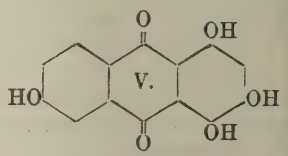
H_2SO_4 in *Purpurin* (III.) übergeht. Diese Purpurinsynthese ließ sich auf 4-Oxyphthalsäure und β-Coccinsäure (4-Oxy-6-methylphthalsäure) übertragen und führte zu einem *Tetraoxyanthrachinon* und *Methyltetraoxyanthrachinon*. Die erhaltenen Stoffe zeigten aber nicht die erwartete Ähnlichkeit mit der Kermessäure. Es mußte daher zunächst die Konstitution dieser beiden Kondensationsprodd., für die je zwei Möglichkeiten existieren, festgestellt werden. Nach dem DRP. 67061 liefern Flavopurpurin und Anthrapurpurin, deren Konstitution feststeht, durch oxydative Einführung einer Hydroxylgruppe zwei Tetraoxyanthrachinone. Diese wurden eingehender untersucht. Es wurde festgestellt, daß, wie schon vermutet, das *Oxyflavopurpurin* die Konstitution IV. und das *Oxyanthrapurpurin* die Konstitution V. hat. Es zeigte sich nun, daß das aus 4-Oxyphthalsäure und Oxyhydrochinon hergestellte Tetraoxyanthrachinon mit dem Oxyflavopurpurin identisch ist. Dann muß das aus Coccinsäure erhaltene Homologe, das dem Oxyflavopurpurin durchaus gleicht, *1-Methyl-3,5,7,8-tetraoxyanthrachinon* (VI.) sein. Andererseits gleicht das von seinem Isomeren scharf unterschiedene Oxyanthrapurpurin so vollständig der Decarboxykermessäure und der Kermessäure, daß man letztere als der Formel I. entsprechend ansehen muß. Auch das aus der Kermessäure entstehende *Tribromcoccin* gleicht vollkommen dem Tribromderivat des Oxyanthrapurpurins (VII.); es muß also die Konstitution VIII. haben. Schließlich konnte auch die Kermessäure mit Zinkstaub und Eg. zu *1-Methyl-3,5,8-trioxyanthrachinon* (IX.) reduziert werden, das seinerseits auf zwei Wegen synthetisch dargestellt wurde, nämlich durch Kondensation von β-Coccinsäure mit Hydrochinon und aus dem vorher erwähnten 1-Methyl-3,5,7,8-tetraoxyanthrachinon durch Reduktion.

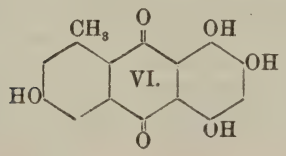


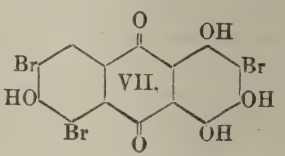


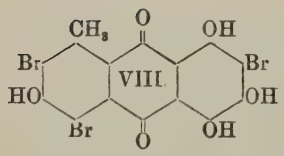


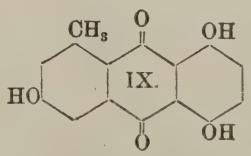


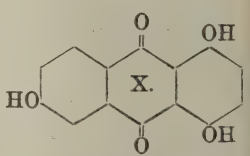










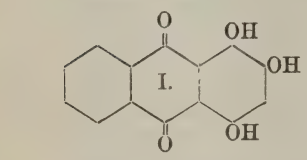


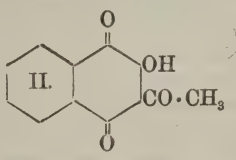
Experimenteller Teil. *Trioxybenzoylbenzoesäure*, $C_{14}H_{10}O_6(+ H_2O) = (CO_2H)^2C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3^{3,4,6}$ oder ^{3,5,6}. Aus Phthalsäureanhydrid und Triacetyloxyhydrochinon bei Ggw. von Borsäure und Benzoesäure als Lösungsmittel bei

180°. Hellgelbe Blättchen von rhombischem Umriß mit 1 Mol. H_2O aus W. Sintert über 220°; F. 230°. Die Lsg. in W. ist gelb und wird mit Alkali rötlichbraun. — Zinksalz. Dunkelrotes Pulver, wl. in sd. W. Die S. liefert beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 und Borsäure *Purpurin* (III.). — *4-Oxyphthalsäure.* Aus dem Na-Salz der Sulfophthalsäure mit NaOH und W. bei 210—220° im Autoklaven. — *Tetraoxybenzoylbenzoesäure.* Aus 4-Oxyphthalsäureanhydrid und Triacetyloxyhydrochinon mit Borsäure bei 180°. Gelbbraune Nädelchen aus Essigester; ll. in W., A. und Aceton. Wurde nicht rein dargestellt. Liefert mit konz. H_2SO_4 und etwas Borsäure bei 100° *Oxyflavopurpurin*, $C_{14}H_8O_6$ (IV.); dasselbe entsteht auch direkt aus 4-Oxyphthalsäureanhydrid und Triacetyloxyhydrochinon bei Ggw. von Borsäure und Benzoesäure bei 190°. — *Acetylverb. des Oxyflavopurpurins.* Seidenglänzende Nädelchen aus Bzl., F. 202°. — *1-Methyl-3,5,7,8-tetraoxyanthrachinon*, $C_{15}H_{10}O_6$ (VI.). Aus β-Coccinsäureanhydrid und Triacetyloxyhydrochinon mit Borsäure bei 210°. Hellrote Nädelchen aus A. oder Pyridin; ll. in A., Eg. und Pyridin, wl. in Bzl. — *Acetylverb.* Hellgelbe Nädelchen aus Bzl., F. 185—186°. — *Oxyflavopurpurin* (*1,2,4,6-Tetraoxyanthrachinon*) (IV.) (s. oben). Aus Flavopurpurin mit konz. Schwefelsäure, trockenem Natriumnitrit und etwas Borsäure bei 160°; ll. in A. und Pyridin, zwl. in Eg. Reinrot in Alkali, bläulichrot in H_2SO_4 l. — *Acetylverb.* Krystalle aus Bzl., F. 202° korr. — *Oxyanthrapurpurin*, $C_{14}H_8O_6$ (V.). Aus Anthrapurpurin mit konz. Schwefelsäure und Natriumnitrit bei Ggw. von etwas Borsäure und W. bei 190—200°. Krystalle aus A., Pyridin oder Eg. Schmutzigrot l. in H_2SO_4; bei Zusatz von Borsäure wird die Farbe klarer und blaustichiger. Farbe der alkal. Lsg. wie bei der Kermessäure. — *Acetylverb.* Sechsseitige Täfelchen aus Essigsäureanhydrid, F. 214,5° korr. Lange Prismen aus Bzl. — *1,4,6-Trioxyanthrachinon*, $C_{14}H_8O_5$ (X.). Aus 4-Oxyphthalsäureanhydrid und Hydrochinon mit Borsäure und Benzoesäure bei 210—220°. Hellrote Nadeln aus A., F. 256° korr.; ll. in A., Eg. u. Pyridin. Violett l. in Alkali, violett mit roter Fluorescenz in H_2SO_4; auf Zusatz von Borsäure wird die Farbe etwas rotstichiger. Entsteht auch aus Oxyflavopurpurin, sowie aus Oxyanthrapurpurin mit Zinkstaub und sd. Eg. — *Pyridinsalz* des 1,4,6-Trioxyanthrachinons, $C_{14}H_8O_5, C_5H_5N$. Verliert das Pyridin bei 120°. — *1-Methyl-3,5,8-trioxyanthrachinon*, $C_{15}H_{10}O_5$ (IX.). Aus Coccinsäureanhydrid und Diacetylhydrochinon mit Borsäure und Benzoesäure bei 220°. Rote Nadeln aus A., F. 260°. Ähnelt in allen Eigenschaften dem 1,4,6-Trioxyanthrachinon. — *Pyridinsalz*, $C_{15}H_{10}O_5, C_5H_5N$. Verliert das Pyridin bei 130°. — *Acetylverb.* Kugelige Aggregate hellgelber Nädelchen aus Bzl., F. 179° korr. — Das gleiche Methyltrioxyanthrachinon entsteht auch aus 1-Methyl-3,5,7,8-tetraoxyanthrachinon (s. oben) mit Zinkstaub und sd. Eg., wenn man die zunächst gebildete *Leukoverb.* mit konz. H_2SO_4 auf 150° erhitzt, und in gleicher Weise aus Kermessäure. Nach den Ergebnissen dieser Verss. hat die *Kermessäure* die Konstitution I. Das früher (l. c.) beschriebene *Tribromcoccin* ist *1-Methyl-2,4,7-tribrom-3,5,6,8-tetraoxyanthrachinon* und hat die Konstitution VIII. — Oxyanthrapurpurin liefert mit Brom in Methylalkohol *2,4,7-Tribrom-3,5,6,8-tetraoxyanthrachinon*, $C_{14}H_5O_6Br_3$ (VII.), das der eben erwähnten Bromverb. täuschend ähnlich ist. Verfilzte, rote Nädelchen mit 1 Mol. Eg. aus Eg.; wl. in Natronlauge. Die Farbe verblaßt an der Luft, besonders in der Wärme fast momentan. Kirschrot l. in konz. H_2SO_4; mit Borsäure wenig auffälligerer Farbenumschlag nach Violett. Zum Schluß geben die Vff. in Tabellen und Tafeln die Absorptionsspektren für *Carminsäure*, *Laccainsäure*, *Kermessäure*, *Decarboxykermessäure*, *Oxyanthrapurpurin*, *Oxyflavopurpurin*, *1-Methyl-3,5,7,8-tetraoxyanthrachinon*, *Tribromcoccin*, *Tribromoxyanthrapurpurin*, *1,4,6-Trioxyanthrachinon* und *Methyl-3,5-8-trioxy-1-anthrachinon* und einige Färbeversuche. (Liebigs Ann. **411**. 315—38. 7/6. 1916. [20/11. 1915.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)

Posner.

Otto Dimroth und **Ernst Schultze**, *Abbau von Oxyanthrachinonen zu Derivaten des Naphthochinons.* Die Carminsäure ist auf mehrfache Weise zu Abkömmlingen des Naphthochinons abgebaut worden. Aus der Laccainsäure haben DIMROTH u. GOLDSCHMIDT (LIEBIGs Ann. **399**. 62; C. **1913**. II. 874) durch Oxydation die Calainsäure erhalten, die, wie sie annehmen, ebenfalls ein Naphthochinonderivat ist. Die Zugehörigkeit der Laccainsäure zur Gruppe der Anthrachinonfarbstoffe ist allerdings noch nicht direkt erwiesen, wird aber durch die große Ähnlichkeit mit der Carminsäure und Kermessäure sehr wahrscheinlich. Da die Carminfarbstoffe, wie aus ihrem Farbcharakter zweifellos hervorgeht, nicht Anthragallolderivate sind, vielmehr dem Purpurin nahestehen, schien es wünschenswert, zu versuchen, ob *Purpurin* (I.) zu einem Naphthochinon oxydiert werden kann. Es ergab sich, daß bei der Oxydation des Purpurins mit alkal. Wasserstoffsuperoxyd und Kobaltoxyd als Katalysator *3-Aceto-2-oxy-1,4 naphthochinon* (II.) entsteht. Die B. dieser Verb. erklärt sich am besten, wenn man nach dem Vorschlag von GEORGIEVICS die Annahme macht, daß die Oxyanthrachinone in alkal. Lsg. eine Umlagerung der Chinongruppierung erleiden. Für das Purpurin sind hiernach drei Formulierungen (zwei o-chinoide u. eine p-chinoide) möglich, von denen zwei die B. von Acetooxynaphthochin verständlich machen. Dies wird im Original an der Hand der Formeln auseinandergesetzt.



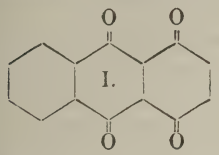


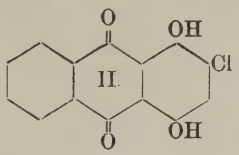
Experimentelles. *Purpurin* (I.) liefert in alkal. Lsg. mit Wasserstoffsuperoxyd bei Ggw. von etwas Kobaltsulfatlsg. *3-Aceto-2-oxynaphthochinon*, $C_{12}H_8O_4$ (II.). Gelbe Blätchen aus Methylalkohol, F. 128—129°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln; wl. in W.; gelb l. in konz. H_2SO_4. — $2(NaC_{12}H_7O_4), C_{12}H_8O_4$. Braungelbe Krystalle aus Methylalkohol; l. in W. — $NaC_{12}H_7O_4$. Gelbbraune Nädelchen aus A. — *Phenylhydrazon*, $C_{18}H_{14}O_3N_2$. Bordeauxrote Nädelchen, F. 165°. Das Acetooxynaphthochinon liefert beim Kochen mit Eg. u. überschüssigem Brom *3-Brom-2-oxynaphthochinon*, $C_{10}H_5O_3Br$. (LIEBIGs Ann. **411**. 339—45. 7/6. 1916. [20/11. 1915.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

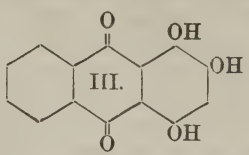
Otto Dimroth und **Ernst Schultze**, *Über Anthradichinone.* Durch gelinde Oxydation wurden aus Carminsäure, Kermessäure und Laccainsäure höchst labile Prodd. erhalten (vgl. LIEBIGs Ann. **399**. 17. 77; C. **1913**. II. 870. 874), die einerseits leicht weiter oxydiert werden und andererseits durch Reduktion wieder in die ursprünglichen Farbstoffe übergehen. Wahrscheinlich gehören diese bisher noch nicht isolierten Verbb. zur Gruppe der *Anthradichinone.* Solche Stoffe sind in der Patentliteratur über Anthrachinonfarbstoffe häufig erwähnt. Es schien daher wünschenswert, die Grundkörper dieser Körperklassen, das 1,4,9,10- und das 1,2,9,10-Anthradichinon kennen zu lernen. Inzwischen hat LESSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2526; C. **1914**. II. 1154) das *1,4,9,10-Anthradichinon* aus Chinizarin durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in Bzl. gewonnen, doch hat er jedenfalls nur ein Gemisch von Dichinon mit Chinizarin in Händen gehabt, und seine Beschreibung bedarf daher der Korrektur.

Experimentelles. *1,4,9,10-Anthradichinon* (*Chinizarinchinon*), $C_{14}H_8O_4$ (I.). Aus Chinizarin durch Oxydation mit Bleisuperoxyd u. Eg. bei Zimmertemperatur. Strohgelbe Nadeln aus Bzl. + Lg.; ll. in Chlf., Aceton, zwl. in Bzl., A., swl. in Lg. und W. Die Lsgg. sind gelb und zeigen keine Fluorescenz. F. 211—213° unter Zers. beim Eintauchen in ein 205° heißes Bad u. schnellem Erhitzen. Wird von Hydrochinon, Jodwasserstoff oder schweflige S. sehr rasch zu Chinizarin redu-

ziert. Beim Stehen in wss. Lsg. wird ein Teil zu Chinizarin reduziert, während ein anderer Teil zu Phthalsäure oxydiert wird. Liefert mit HCl in Eg. *3-Chlorchinizarin*, $C_{14}H_7O_4Cl$ (II.). Rubinglänzende Täfelchen aus Toluol, F. 239—240°.







Farbe der Lsg. in Natronlauge blaustichiger, als beim Chinizarin, der Lsg. in konz. H_2SO_4 ebenso wie beim Chinizarin, mit Borsäure wird die Lsg. blaustichiger. Ist wahrscheinlich identisch mit dem im DRP. 114119 beschriebenen Chlorchinizarin. Chinizarinchinon wandelt sich mit konz. H_2SO_4 sofort in *Purpurin* (III.) um. — *1,2,9,10-Anthradichinon* entsteht aus Alizarin durch Oxydation mit Bleisuperoxyd und Eg., ist aber sehr labil und konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Liefert mit HCl Chloralizarin, mit konz. H_2SO_4 Purpurin. (Liebigs Ann. **411**. 345 bis 351. 7/6. 1916. [20/11. 1915.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

G. Karl Almström, *Über einige Pyrrolabkömmlinge.* III. Mitteilung. (II. Mitteilung s. Liebigs Ann. **409**. 291; C. **1915**. II. 894.) Vf. hat kürzlich gezeigt, daß die Knorrsche Synthese von Pyrrolderivaten aus β-Diketonen und Aminoketonen auch auf Aminoketone mit sekundärer Aminogruppe übertragbar ist. Vf. hat jetzt untersucht, ob auch die Darst. von Pyrrolverbb. aus β-Ketosäureestern und Aminoketonen auf Aminoketone mit sekundärer Aminogruppe übertragbar ist. Es ergab sich, daß hierbei zwar Pyrrolderivate erhalten werden können, daß diese aber in manchen Fällen durch eine ganz unerwartete Rk. entstanden sind. Nach Analogie mit den Knorrschen Synthesen sollte aus Acetessigester und Phenacylanilin ein Pyrrolcarbonsäureester entstehen. Es zeigte sich aber, daß in Eg. überhaupt kein krystallisierter Körper, ohne Lösungsmittel dagegen *1,3-Diphenyl-4-acetyl-5-oxypyrrol* (I.) entsteht, das mit H_2SO_4 in Essigsäure und 1,3-Diphenylpyrrolon-5 (V.) zerfällt. Ebenso ergab Benzoylessigester mit Phenacylanilin *1,3-Diphenyl-4-benzoyl-5-oxypyrrol* (II.). Daß wirklich diese Verb. und nicht das auch noch mögliche 1,3-Diphenyl-2-benzoyl-5-oxypyrrol entsteht, ergibt sich daraus, daß Phenacylanilin mit Acetessigester *1-Phenyl-3-p-tolyl-4-acetyl-5-oxypyrrol* und mit Benzoylessigester *1-Phenyl-3-p-tolyl-4-benzoyl-5 oxypyrrol* liefert, welche beide Prodd. bei der Spaltung Phenyltolylpyrrolon ergeben.

Da die eben genannten Prodd. im Gegensatz zu der Knorrschen Arbeitsweise ohne Lösungsmittel erhalten worden waren, untersuchte Vf., ob die Rk. zwischen Acetessigester und ω-Aminoacetophenon durch das Fortlassen der Essigsäure als Lösungsmittel beeinflußt wird. Es ergab sich aber hierbei die B. von β-Phenacylaminocrotonsäureester, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$, der mit Eg. in 3-Phenyl-5-methylpyrrol-4-carbonsäureester übergeführt wird. Das Endprod. der Rk. ist also mit und ohne Lösungsmittel das gleiche. Da hiernach aus Aminoketonen mit primärer Aminogruppe stets Pyrrolcarbonsäureester, aus dem Aminoketon mit sekundärer Aminogruppe aber Oxypyrrole entstanden waren, hat Vf. noch andere Aminoketone mit sekundärer Aminogruppe untersucht. Es zeigte sich, daß aus Phenacylmethylamin und Acetessigester *1,5-Dimethyl-3-phenylpyrrol-4-carbonsäureester* (IV.) entsteht, daß die Rk. also wie bei dem primären Phenacylamin verläuft, während bei Anwesenheit anderer aromatischer Gruppen am Stickstoff wieder Oxypyrrole erhalten wurden. Einige der hier beschriebenen Oxypyrrole sind in der Dissertation des Vfs. (Upsala 1914) irrtümlich als Äthoxypyrrole beschrieben. Oxalessigester liefert beim Kochen mit Phenacylanilin nur Diphenacylanilin.

Die Konstitution des durch Spaltung aus dem oben erwähnten 1,3-Diphenyl-4-acetyl-5-oxypyrrol entstehenden *1,3-Diphenylpyrrolon-5* (V.) wird dadurch erwiesen, daß dasselbe nach der Monobromierung durch Oxydation das *Bromphenylimid der Phenylmaleinsäure* (VIII.) liefert. Mit PCl_3 liefert das Diphenylpyrrolon *1,3-Diphenyl-5-chlorpyrrol* (IX.), das bei der Reduktion in *1,3-Diphenylpyrrol* (X.) übergeführt wird. Letzteres gibt, ebenso wie 1,3,5-Triphenylpyrrol, aber im Gegensatz zu 1,4,5- und 1,2,5-Triphenylpyrrol, die Fichtenspanreaktion. Beim Behandeln mit PCl_5 und dann mit W. liefert das 1,3-Diphenylpyrrolon-5 das *Phenylimid der Phenylchlormaleinsäure* (XI.); mit Brom entsteht analog das *p-Bromphenylimid der Phenylbrommaleinsäure* (XIII.). Letztere beiden Verbb. erweisen sich gegen Permanganat als ungesättigt, addieren aber kein Brom.

I. $CH_3\cdot CO\cdot C$———$C\cdot C_6H_5$ / $HOC\cdot NC_6H_5\cdot CH$

II. $C_6H_5\cdot CO\cdot C$———$C\cdot C_6H_5$ / $HOC\cdot NC_6H_5\cdot CH$

III. $C_6H_5\cdot CO\cdot C$———$C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $HOC\cdot NC_6H_5\cdot CH$

IV. $C_2H_5O_2C\cdot C$———$C\cdot C_6H_5$ / $CH_3\cdot C\cdot NCH_3\cdot CH$

V. H_2C———$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot NC_6H_5\cdot CH$

VI. HC———$C\cdot C_6H_5$ / $CH_3\cdot C\cdot NCH_3\cdot CH$

VII. H_2C———$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot NC_6H_4Br\cdot CH$

VIII. HC═══$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot NC_6H_4Br\cdot CO$

IX. HC———$C\cdot C_6H_5$ / $ClC\cdot NC_6H_5\cdot CH$

X. HC———$C\cdot C_6H_5$ / $HC\cdot NC_6H_5\cdot CH$

XI. $Cl\cdot C$═══$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot NC_6H_5\cdot CO$

XII. $Cl\cdot C$═══$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot O\cdot CO$

XIII. BrC═══$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot NC_6H_4Br\cdot CO$

XIV. $CH_3\cdot CO\cdot C$———$C\cdot C_6H_5$ / $HOC\cdot NC_{10}H_7\cdot CH$

XV. H_2C———$C\cdot C_6H_5$ / $OC\cdot NC_{10}H_7\cdot CH$

Experimenteller Teil. *1,3-Diphenyl-4-acetyl-5-oxypyrrol*, $C_{18}H_{15}O_2N$ (I.). Aus Phenacylanilin und Acetessigester beim Kochen. Gelbe, platte Säulen aus Eg., F. 111—112°, ll. in Bzl. und Eg., zwl. in A., wl. in Lg. Die Lsg. in Aceton reduziert Permanganat, die Lsg. in Eg. addiert Brom, zwl. in NaOH, von CO_2 wieder gefällt. *Oxim*, $C_{18}H_{16}O_2N_2$. Rhombische, fast farblose Tafeln aus A., F. 188° unter Zers. l. in warmer Natronlauge, von Essigsäure wieder gefällt. Na-Salz des Diphenylacetyloxypyrrols, $NaC_{18}H_{14}O_2N,H_2O$. Weiße Nadeln, zwl. in h. W. Färbt sich beim Erhitzen schon unter 100° dunkel. — $NaC_{18}H_{14}O_2N,C_2H_5OH$. Krystalle aus A., zll. in sd. A. Sehr zersetzlich. — *1,3-Diphenyl-4-benzoyl-5-oxypyrrol*, $C_{23}H_{17}O_2N$ (II.). Aus Phenacylanilin und Benzoylessigester beim Kochen. Hellgelbe, rhombische Tafeln mit Eg., F. 167—168°, ll. in h. Eg., zwl. in Bzl., wl. in A., Ä., Lg. Etwas l. in Natronlauge. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. dunkelgrün. Reduziert Permanganat und absorbiert Brom. — *Oxim*, $C_{23}H_{18}O_2N_2$. Blaßgelbe, rhombische Tafeln aus Eg., F. 215° unter Zers., zwl. in Eg. und in Natronlauge. — *1-Phenyl-3-p-tolyl-4-acetyl-5-oxypyrrol*, $C_{19}H_{17}O_2N$ (analog III.). Aus p-Methylphenarylanilin und Acetessigester beim Kochen. Grünlichgelbe, vierseitige Säulen aus A., F. 100—101°, ll. in h. A., Bzl., Eg. u. Ä., wl. in Lg., l. in NaOH. Die alkoh. Lsg. wird von $FeCl_3$ dunkelgrün gefärbt. Reduziert Permanganat und absorbiert Brom. — *Oxim*, $C_{19}H_{18}O_2N_2$. Gelbliche Krystalle aus Eg., F. 202° unter Zers. bei langsamem Erhitzen.

1-Phenyl-3-p-tolyl-4-benzoyl-5-oxypyrrol, $C_{24}H_{19}O_2N$ (III.). Aus p-Methylphen-

acylanilin und Benzoylessigester beim Kochen. Grünlichgelbe, rhombische Tafeln aus Eg., F. 187—188,5°, zll. in h. Eg. u. Bzl., zwl. in A. u. Ä., wl. in Lg. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. dunkelgrün. Reduziert Permanganat u. absorbiert Brom. — *Oxim*, $C_{24}H_{20}O_3N_2$. Gelbliche Schuppen aus Eg., F. 224° unter Zers. — *1-Phenyl-3-p-tolylpyrrolon-5*, $C_{17}H_{15}ON$ (analog V.). Aus 1-Phenyl-3-p-tolyl-4-acetyl-5-oxypyrrol oder 1-Phenyl-3-p-tolyl-4-benzoyl-5-oxypyrrol beim Erhitzen mit gleichen Teilen W. u. H_2SO_4. Fast weiße Nadeln aus Eg., F. 215—217°, ll. in Eg., zll. in Bzl., zwl. in A. u. Ä. Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. Entfärbt Permanganat und absorbiert Brom. — *β-Phenacylaminocrotonsäureester*, $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$. Aus *ω*-Aminoacetophenonhydrochlorid, Natriumcarbonat und Acetessigester bei 100°. Farblose, platte Nadeln aus A., F. 102—103°, ll. in Bzl., Eg. u. h. A., zll. in Ä. Reduziert Permanganat und absorbiert Brom. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. tief rotbraun. Liefert mit sd. Eg. den schon bekannten 3-Phenyl-5-methylpyrrol-4-carbonsäureester. — *1,5-Dimethyl-3-phenylpyrrol-4-carbonsäureester*, $C_{15}H_{17}O_2N$ (IV.). Aus Phenacylmethylaminhydrobromid u. Acetessigester mit Natriumacetat in sd. Eg. Farblose, vierseitige Säulen aus A., F. 53—54°, ll. in A., Ä., Eg., Bzl., wl. in Lg. Liefert mit alkoh. wss. KOH *1,5-Dimethyl-3-phenylpyrrol-4-carbonsäure*, $C_{13}H_{13}O_2N$ (analog IV.). Farblose Nadeln aus Bzl., F. 174—175° unter Zers., zll. in Bzl., zwl. in A., wl. in Ä. und Lg. Liefert beim Erhitzen mit Eg. *1,5-Dimethyl-3-phenylpyrrol*, $C_{12}H_{13}N$ (VI.). Quadratische Krystallaggregate aus Eg. Farblose, platte Säulen aus Methylalkohol, F. 56—57°, sll. in Ä. und Eg., ll. in A. u. Bzl. Die HCl-haltige alkoh. Lsg. färbt einen Fichtenspan pupurrot. HCl färbt die alkoh. Lsg. langsam tiefrot. Ziemlich zersetzlich. — *β-Naphthylphenacylamin*, $C_{18}H_{15}ON$. Aus *β*-Naphthylamin und *ω*-Bromacetophenon in A. bei 50°. Krystalle aus Bzl., F. 153—154°. — *1-β-Naphthyl-3-phenyl-4-acetyl-5-oxypyrrol*, $C_{22}H_{17}O_2N$ (XIV.). Aus *β*-Naphthylphenacylamin und Acetessigester beim Kochen. Grünlichgelbe Säulen aus Eg., F. 117—118°, ll. in Eg., Aceton, Bzl., zwl. in A., wl. in Ä. u. Lg. Reduziert Permanganat u. absorbiert Brom, wl. in Natronlauge. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. schwarzbraun. — *Oxim*, $C_{22}H_{18}O_2N_2$. Platte Säulen aus Eg., F. 186° unter Zers., zll. in Eg., wl. in A., l. in NaOH. — *1-β-Naphthyl-3-phenylpyrrolon-5*, $C_{20}H_{15}ON$ (XV.). Aus 1-*β*-Naphthyl-3-phenyl-4-acetyl-5-oxypyrrol beim Erhitzen mit gleichen Teilen H_2SO_4 und W. Grünlichgelbe Tafeln aus Eg., F. 184—185°, ll. in h. Eg., zwl. in Bzl., wl. in A., Ä., Lg. Absorbiert Brom und reduziert Permanganat. — *Diphenacylphenylamin*, $C_{22}H_{19}O_2N$. Aus Phenacylanilin und Oxalsäureester bei 150°. Fast weiße Nadeln aus Eg., F. 236—240°. Entsteht auch aus Phenacylanilin und *ω*-Chloracetophenon. — *1,3-Diphenylpyrrolon-5*, $C_{16}H_{13}ON$ (V.). Aus 1,3-Diphenyl-4-benzoyl-5-oxypyrrol oder 1,3-Diphenyl-4-acetyl-5-oxypyrrol beim Erhitzen mit SS. Aus Phenacylanilin beim Kochen mit Malonester oder Acetondicarbonester. Farblose Tafeln aus Eg., F. 169—170°, ll. in h. Eg., zwl. in Bzl., wl. in A., Ä., Lg., unl. in Natronlauge. Reduziert Permanganat und absorbiert Brom. Die Lsg. in Aceton wird von NaOH grün, dann blau, beim Ansäuern hellrot und schließlich rotgelb gefärbt. Liefert mit Brom in w. Eg. *1-p-Bromphenyl-3-phenylpyrrolon-5*, $C_{16}H_{12}ONBr$ (VII.). Farblose Schuppen aus Eg., F. 207—208°, ll. in sd. Eg. und Bzl., wl. in A., Ä., Lg. Reduziert Permanganat und absorbiert Brom. Gibt mit Natronlauge und Aceton dieselben Färbungen wie die vorstehende Verb. Liefert in h. Eg. mit Chromsäure *Phenylmaleinsäure-p-bromphenylimid*, $C_{16}H_{10}O_2NBr$ (VIII.). Goldgelbe Nadeln aus Eg., F. 158—159°, ll. in h. Eg. und h. Bzl., zll. in A. und Ä., wl. in Lg. Reduziert Permanganat, addiert aber kein Brom. Liefert beim Kochen mit Natronlauge das schon bekannte *Phenylmaleinsäureanhydrid*, $C_{10}H_6O_3$ (Krystalle aus CS_2, F. 119—120°), und *Phenylfumarsäure*, $C_{10}H_8O_4$ (farblose Nadeln aus Bzl., F. 128—129° unter Zers.). — *1,3-Diphenyl-5-chlorpyrrol*, $C_{16}H_{12}NCl$ (IX.). Aus 1,3-Diphenylpyrrolon-5 mit PCl_5 im Rohr bei

100°. Farblose, rhombische Tafeln aus Methylalkohol, F. 77—78°, sll. in Bzl. und Eg., ll. in sd. A., zll. in Ä. u. Lg. Gibt keine Fichtenspanrk. Ohne wesentliche Zers. flüchtig. — Liefert mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 130° *1,3-Diphenylpyrrol*, $C_{16}H_{13}N$ (X). Farblose, rhombische Tafeln aus A., F. 122—123°, sll. in Eg. und Bzl., ll. in Ä., zll. in sd. A. u. Chlf. Die HCl-haltige alkoh. Lsg. färbt einen Fichtenspan dunkelblau. Beständig gegen Permanganat und Brom. Ohne Zers. flüchtig. Das Diphenylpyrrolon liefert mit Chromsäure in h. Eg. *Phenylmaleinsäurephenylimid*, $C_{16}H_{11}O_2N$. Kanariengelbe Blättchen aus A., F. 116—117°, ll. in Eg. u. h. A. Mit Phosphorpentachlorid u. etwas Phosphoroxychlorid liefert das 1,3-Diphenylpyrrolon-5 bei 90° *Phenylchlormaleinsäurephenylimid*, $C_{16}H_{10}O_2NCl$ (XI.). Nadeln aus Eg., F. 103—104°, ll. in Eg., Bzl. und Ä., zll. in A., wl. in Eg. Reduziert Permanganat, absorbiert aber kein Brom. Gibt mit Natronlauge in der Wärme *Phenylchlormaleinsäureanhydrid*, $C_{10}H_5O_3Cl$ (XII.). Farblose, rhombische Tafeln aus A., F. 83—84°, sll. in A., Ä., Eg., Bzl., wl. in W. u. Lg., l. in NaOH und Soda. Reduziert Permanganat, absorbiert aber kein Brom. — *Phenylbrommaleinsäure-p-bromphenylimid*, $C_{16}H_9O_2NBr_2$ (XIII.). Aus 1-p-Bromphenyl-3-phenylpyrrolon-5 u. Brom in sd. Eg. Existiert in zwei Modifikationen, die durch Impfen ineinander übergeführt werden können. Hellgelbe Tafeln vom F. 105—107° oder kanariengelbe, vierseitige Säulen vom F. 128—130° aus Eg. Beide Modifikationen verhalten sich gleich u. zeigen in Lsg. keinen spektroskopischen Unterschied; sll. in Bzl., ll. in Eg., zwl. in A., wl. in Lg. Reduziert Permanganat, absorbiert aber kein Brom. Liefert mit Natriumäthylat p-Bromanilin u. *Phenyläthoxymaleinsäureanhydrid*, $C_{12}H_{10}O_4$. Krystalle aus A., F. 96—97°. Mit trockenem Brom im Rohr bei 100° liefert das 1-p-Bromphenyl-3-phenylpyrrolon-5 eine *Verb.* $C_{16}H_{11}ONBr_4$. Gelbes Pulver, F. 237° unter Zers. Bei 200° Dunkelfärbung; swl. in Eg., Bzl. u. W. Spaltet beim Kochen mit W. kein Brom ab. (Liebigs Ann. **411**. 350—82. 7/6. 1916. [30/12. 1915]. Upsala. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

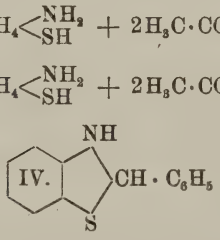
E. Noelting und **F. Steimle**, *Versuche zur Darstellung von den Indazolen ähnlichen Körpern mit geschlossener Kette aus den nitrierten und bromnitrierten o-Anisidinen.* (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **41**. 209—21. 15/3. — C. **1916**. I. 372.) Düsterbehn.

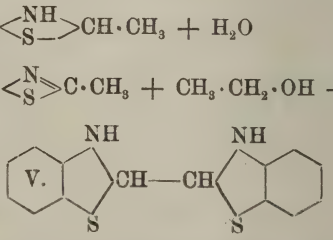
M. Claasz, *Über die Einwirkung von Aldehyden auf o-Aminophenylmercaptan. Darstellung von Benzthiazolinen.* Nach A. W. Hofmann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**. 1236) sollen aus o-Aminophenylmercaptan Benzthiazole nicht nur mittels organischer SS. gebildet werden (I.), sondern auch bei Einw. der entsprechenden Aldehyde (II.). Die hierbei primär gebildeten Benzthiazoline sollten auf die Aldehyde reduzierend einwirken, wobei der Aldehyd in den Alkohol übergeführt würde (III.).

I. $C_6H_4{<}^{NH_2}_{SH} + H\cdot COOH = C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}CH + 2H_2O$

II. $C_6H_4{<}^{NH_2}_{SH} + 2H_3C\cdot COH = C_6H_4{<}^{NH}_{S}{>}CH\cdot CH_3 + H_2O$

III. $C_6H_4{<}^{NH_2}_{SH} + 2H_3C\cdot COH = C_6H_4{<}^{N}_{S}{>}C\cdot CH_3 + CH_3\cdot CH_2\cdot OH + H_2O$





Es gelang aber in keinem Falle, den entsprechenden Alkohol nachzuweisen. —

Der Vf. hat daher diese Rk. unter anderen Versuchsbedingungen nachgeprüft. Er brachte die Komponenten in molekularem Verhältnis derart zusammen, daß das Chlorhydrat der Base in W. gel. mit der alkoh. Lsg. des Aldehyds (Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd, Vanillin, Zimtaldehyd und Glyoxal) kurze Zeit, event. unter mäßiger Erwärmung, geschüttelt wurde. Die Kondensation vollzog sich schnell und glatt. In allen Fällen waren die Ausbeuten quantitativ, woraus zu schließen ist, daß die Umsetzung unmöglich sich nach Gleichung III. vollziehen kann, sondern nur nach Gleichung II. verlaufen muß, dann aber nur Thiazoline entstehen werden. Diese Prodd. zeigen auch ganz andere FF., als die HOFMANNschen Thiazole. Sie variieren oft zwar nur um wenige Grade, sie schmelzen aber durchweg unscharf, gegenüber den Thiazolen, welche scharf schmelzen. — Die *Benzthiazoline* sind schwache, im reinen Zustand geruchlose, vielfach gelblich gefärbte Basen. Sie l. sich in starken Mineralsäuren zu Salzen, welche durch W. hydrolysiert werden. Einige bilden auch Pikrate. Sie sind luftbeständig und werden auch beim Lösen in organischen Lösungsmitteln nicht verändert. Die H-Atome im Azolinkern sind reaktiv. Unter geeigneten Bedingungen gelingt ihre glatte Entfernung, wodurch Azole entstehen. Diese Umwandlung wurde beobachtet bei der Einw. von Jodmethyl. Läßt man dieses z. B. auf μ-Phenylbenzthiazolin in methylalkoh. Lsg. unter Druck einwirken, so entsteht glatt μ-Phenylbenzthiazol. Der Verlauf der Rk. ist nur so zu erklären, daß Jodmethyl sich nicht am Stickstoff, sondern am Schwefel anlagert; es wird dann Jodwasserstoff und darauf Methan abgespalten. — Das Verf. bietet einen bequemen Weg zur Darst. der *Thiazoline*.

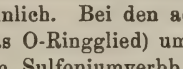
μ-Phenylbenzthiazolin, $C_{13}H_{11}NS$ (IV.); aus Benzaldehyd; sternförmig gruppierte, feine Nadeln von watteähnlichem Aussehen (aus 80%ig. A.); F. 108—109°; sll. in Ä., Chlf., Eg. und Aceton; wl. in Bzl. und Essigester; unl. in W. — Pikrat, ziegelrot. — *μ-Phenylbenzthiazol*, $C_{13}H_9NS$; flache, derbe Stäbchen; F. 114°; weniger l. als das Thiazolin. — *μ-[o-Oxyphenyl]-benzthiazolin*, $C_{13}H_{11}ONS$; aus Salicylaldehyd; farblose Blättchen oder Schuppen (aus A.); F. 130°. — *μ-[m-Methoxy-p-oxyphenyl]-benzthiazolin*, $C_{14}H_{13}O_2NS$; mit Vanillin u. W. auf dem Wasserbad hergestellt; gelbliche Flocken (aus Ä.-A. + Lg.); erweichen bei 157°; schm. bei 163—165°; sll. in Eg. u. Aceton. — Pikrat; F. 174°. — *μ-[p-Methoxyphenyl]-benzthiazolin*, $C_{14}H_{13}ONS$; aus Anisaldehyd; mikrokrystallines, wl. Pulver (aus sd. A.); F. 105°. — *μ-Styrylbenzthiazolin*; mit Zimtaldehyd dargestellt; kaum gefärbte, fahlgelbe Nädelchen; erweichen bei 80° und schm. bei 96° zu einer dunklen Fl.; ll., außer in Lg. — Pikrat, $C_{15}H_{13}NS + C_6H_3O_7N_3$; eigelbe, feine Nädelchen; F. 194°. — *Bisbenzthiazolin*, $C_{14}H_{12}N_2S_2$ (V.); mit Glyoxal-Natriumbisulfit und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad; braunes Krystallpulver (aus Pyridin + A.-W.); F. 283—285°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1141—47. 20/5. [25/4.] Danzig. Organ.-chem. Lab. Techn. Hochschule.) BLOCH.

Gilbert T. Morgan und **Joseph Reilly**, *Nichtaromatische Diazoniumsalze.* Teil V. *Diazoderivate von Aminotriazolen.* (Teil IV: Journ. Chem. Soc. London **107**. 1291; C. **1915**. II. 1143.) Besser als in HCl (THIELE, MANCHOT, LIEBIGS Ann. **303**. 41; C. **98**. II. 1257) läßt sich 5-Amino-3-methyl-1,2,4-triazol in HNO_3 mit $NaNO_2$ diazotieren; man erhält eine beständige Diazolsg., aus der konz. $AuCl_3$ *5-Diazo-3-methyl-1,2,4-triazolgoldchlorid*, $C_3H_5ON_5 \cdot AuCl_3$, hellgelbe Prismen, explodiert bei 100°, in trockenem Zustande beständig, zur Abscheidung bringt. — *3-Methyl-1,2,4-triazol-5-azo-β-naphthol*, $C_{13}H_{11}ON_5$, aus diazotiertem 5-Amino-3-methyl-1,2,4 triazol u. alkoh. β-Naphthol, orangebraune Tafeln und Nadeln aus A., F. 213—215°, sll. in Essigester, Chlf., A., l. in Aceton, Eg., wl. in Ä., ll. in k. verd. KOH. — *3-Methyl-1,2,4-triazol-5-isodiazohydroxyd*, $C_3H_5ON_5$, aus 5-Amino-3-methyl-1,2,4-triazol und

Äthylnitrit in verd. HNO_3 beim Eindunsten der Lsg. über KOH, farblose Nadeln mit 1 C_2H_6O (?) aus A., zers. sich bei 120°, ll. in W., l. in A., kuppelt mit alkoh. β-Naphthol erst nach dem Auflösen in ziemlich konz. HNO_3 oder k. konz. H_2SO_4. — *5-Diazo-1,2,4-triazolgoldchlorid*, $C_2HN_5 \cdot AuCl_3$, aus 5-Amino-1,2,4-triazol, in verd. H_2SO_4 mit $NaNO_2$ diazotiert, und $AuCl_3$, gelbe Körner. — *1,2,4 Triazol-5-azo-β-naphthol*, $C_{12}H_9ON_5$, aus 5-Amino-1,2,4-triazol, in verd. HNO_3 diazotiert, und alkoh. β-Naphthol, orange Nadeln aus Methylalkohol, F. 252—255°, wl. in organischen Fll., ll. in k. verd. KOH. — *1,2,4-Triazol-5-azo-β-naphthylamin*, $C_{12}H_{10}N_6$, aus 1,2,4-Triazol-5-diazoniumnitrat u. alkoh. β-Naphthylamin, braunrote Tafeln aus Essigester, F. 243—245°, wl. in Chlf., Bzl., A., ll. in k. verd. KOH. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 155—60. Februar. [14/1.] Dublin. Royal College of Science for Ireland.)

FRANZ.

H. Simonis und **Alfred Elias**, *Über die Restaffinitäten in Benzopyronen. II. Doppelverbindungen des 2,3-Dimethyl-4-thiochromons.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1499; C. **1915**. II. 790.) Hinsichtlich der Additionsfähigkeit der Pyrone stehen sich zwei Anschauungen gegenüber. Nach der einen Anschauung ist die Additionsfähigkeit der Pyrone durch das typische Sauerstoffringglied bedingt, nach der anderen durch den Ketoncharakter, also durch die Ggw. von Carbonyl, während das Brückensauerstoffatom nur verstärkend auf die Aktivität des Carbonyls einwirke u. den Additionsprodd. kein salzartiger Charakter zukomme. Die Vff. untersuchten diese Frage bei den 4-Thiochromonen (vgl. SIMONIS, ROSENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1232; C. **1914**. I. 1954). Bei diesen sind die beiden als aktiv in Betracht kommenden Atome nicht wie bei den Chromonen identischer Elementarnatur, sondern verschieden, wenn auch in ihrer Wrkg. voraussichtlich ähnlich. Bei den additionellen Verbb. müßte es sich im einen Falle (Addition an das O-Ringglied) um Oxoniumverbb. und im anderen (Addition an die CS-Gruppe) um Sulfoniumverbb. handeln. Das *Dimethylthiochromon* (vgl. nebensteh. Formel)



ist zur B. von *Doppelverbb.* mit einer Reihe von Metallsalzen und mit primären, aromatischen Basen in gleicher Weise befähigt, wie das nicht geschwefelte Analoge. Als ein in mehrfacher Beziehung wesentlicher Unterschied der Thioverb. gegenüber dem schwefelfreien Dimethylchromon war das Unvermögen der ersteren festzustellen, mit rauchenden Halogenwasserstoffsäuren Halogenhydrate zu liefern. — Das Dimethylthiochromon ist gefärbt, und es teilt diese Eigenschaft auch den Doppelverbb. mit. Die Färbungen steigern sich aber teilweise zu solcher Intensität, daß in diesen Fällen zweifellos Charakterwechsel infolge Atom- u. Bindungsverschiebungen im Molekül anzunehmen isi. — Das Dimethylthiochromon ist labiler und in A., Ä. und Eg. bedeutend schwerer l. als das Dimethylchromon, 25%ig. Chlorwasserstoffsäure l. gar nicht, rauchende HCl nur schwer und nach Anwärmen. Hierbei bleibt bei nicht genügend gereinigtem Material zuweilen frei gewordener Persulfidschwefel ungelöst. Beim starken Abkühlen der salzsauren Lsg. fällt das Dimethylthiochromon als solches wieder aus, so daß ein Chlorhydrat desselben auf diese Weise nicht zu erhalten ist [das isomere 1-Thiodimethylchromon (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 775; C. **1916**. I. 1024) bildet bei der gleichen Behandlung ein Chlorhydrat der Formel $[C_{11}H_{10}OS]_2HCl + 2H_2O$; für die B. solcher Chlorhydrate aus rauchender HCl ist demnach die intakte CO-Gruppe Bedingung]. Dieses Unvermögen spiegelt sich auch in den Zuss. der additonellen Metallsalzverbb., falls sie aus rauchender HCl erhalten werden, wider: die bei den schwefelfreien Isologen beobachteten angelagerten HCl-Moleküle fallen bei den schwefelhaltigen in überwiegender Zahl fort; bei den Ausnahmen dürften Atomverschiebungen die Ursache sein. — Das mit Kupferpulver in Benzollsg. gekochte Dimethylthio-

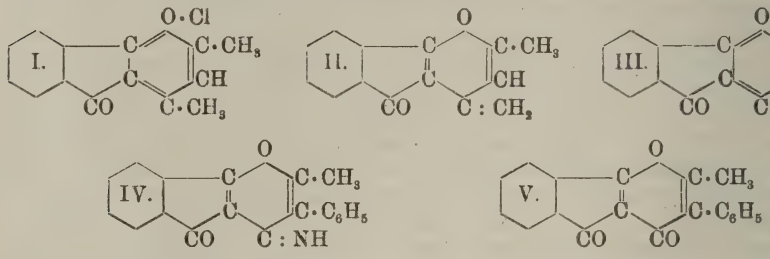
chromon ist frei von ungebundenem Schwefel und l. sich in warmer HCl (D. 1,19) klar auf. Wird Dimethylthiochromon mit rauchender HCl im Rohr auf 100° erhitzt, so findet eine wesentliche Einw. (H_2S-Bildung) nicht statt. Diese Festigkeit des Schwefels im Thiodimethylchromon erklärt auch die Beobachtung, daß verd. Alkali bei kurzem Kochen nicht imstande ist, der Verb. das Schwefelatom zu entziehen. Rauchende Bromwasserstoffsäure l. das Thiodimethylchromon überaus leicht; die Lsg. ist dunkelrot; auch bei starkem Abkühlen scheidet sie kein festes Hydrobromid aus. Auch beim Einleiten von trockenem HCl oder HBr in eine Chloroformlösung des Dimethylthiochromons war die Isolierung eines festen Halogenhydrats nicht zu erreichen.

Verbb. mit Quecksilberchlorid: Bisdimethylthiochromonquecksilberchlorid, $(C_{11}H_{10}OS)_2,HgCl_2$; (das Mol. HCl der schwefelfreien Oxoniumverbb. fehlt); entsteht aus den Lsgg. in rauchender HCl; goldglänzende Tafeln; färbt sich bei etwa 135° dunkel und zers. sich bei weiterem Erhitzen; l. in absol. A., Chlf. und Ä. mit roter Farbe der Lsg. (Freiwerden von Dimethylthiochromon) u. Übergang in die zweite Quecksilberchloridverb. W. und 90%ig. A. werden bei nicht vollkommener Lsg. schwach grün gefärbt. Aus äth. oder absol. alkoh. Lsgg. scheidet sich Dimethylthiochromonquecksilberchlorid, $C_{11}H_{10}OS,HgCl_2$, ab; grüne, krystallinische Körner; unl., gehen durch Kochen mit konz. HCl in die vorhergehende (in neutraler Lsg. entstehende) Verb. über (Eg. verhält sich hier wie ein neutrales Lösungsmittel). — Dimethylthiochromonkupferchlorür, $(C_{11}H_{10}OS)_2$, Cu_2Cl_2; aus den Komponenten und k. rauchender HCl; graphitähnliche, sammetschwarze M. von mkr. rhombischen Blättchen mit starkem Lichtglanz; F. 204°; l. nur unter Zers. — Dimethylthiochromonplatinchlorid, $(C_{11}H_{10}OS)_2,PtCl_4$; schwarzbraune, nach dem Trocknen dunkelgrünlich erscheinende Krystallmasse; hat keinen F. und sintert bei 165° zusammen; mit h. W. tritt teilweiss Zers. ein. — Dimethylthiochromonwismuttrijodid, $C_{11}H_{10}OS,(BiJ_3)_2$; carminrote, feine Nädelchen vom F. 192° nach teilweiser Zers. von 170° an; nur unter Zers. l. — Dimethylthiochromongoldchloriddoppelverbb.; in äth. Lsg. entsteht die Verb. $C_{11}H_{10}OSAuCl_3$; fast schwarzer Nd.; schm. bei 76° unter Zers. zu einem violettschwarzen Teer; nur unter Zers. l.; wandelt sich beim Kochen mit absol. A. in dunkelgrüne Flocken vom Zers.-Punkt 158° um. — In salzsaurer Lsg. bildet sich die Verb. $(C_{11}H_{10}OS)_3,2AuCl_3$; hellbraune, amorphe Fällung; schm. unscharf bei etwa 120—130°. — Dimethylthiochromonuranylchlorid, $(C_{11}H_{10}OS)_2$, $UO_2Cl_2 + 2HCl$; krystallisierte, rosafarbige M., gegen Feuchtigkeit empfindlich; F. 118°. — Dimethylthiochromonferrichlorid, $C_{11}H_{10}OS,FeCl_3,HCl$; hellgrüne Krystallmasse; färbt sich an der Luft oder von ca. 75° an tief dunkelblau; verflüssigt sich oberhalb 150°; zers. sich in allen Fll., wobei die rote Farbe der Dimethylthiochromonlsg. auftritt; bei 80° wird der größte Teil der HCl abgegeben, und die Substanz zeigt dann tiefblaue Farbe, wonach Übergang in ein Derivat des Phenodimethylthiopyronchlorids denkbar ist. — Weitere Fällungen aus der Lsg. des Dimethylthiochromons wurden erhalten mit CdJ_2 und Ferricyanwasserstoffsäure in HCl-Lsg., mit $CuCl_2$, HgJ_2 und $AgNO_3$ in A., mit $ZnCl_2$ in Essigester und mit $SnCl_4$ und Antimonchlorid in Bzl. in meist farbigen und schön krystallisierten Doppelverbb. — Dimethylthiochromonanilin, $(C_{11}H_{10}OS)_2,C_6H_5NH_2$; entsteht in k. alkoh. Lsg. des Thiochromons mit überschüssigem Anilin oder ohne Lösungsmittel; feine, hellrote, in dünnen Schichten fast farblose Nadeln aus A.; schm. bei 92° zu einer rubinroten Fl.; ll. in Bzl., Chlf. und Ä.; wird durch k. W. in die Komponenten hydrolysiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1116—25. 20/5. [7/4.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) Bloch.

H. Wieland, *Adolf von Baeyers Untersuchungen über Peroxyde und Oxonium-*

verbindungen. Zusammenfassung der v. BAEYERschen Forschungsergebnisse. (Die Naturwissenschaften **3**. 594—96. 29/10. 1915. München.) FÖRSTER.

Sosale Garalapury Sastry und **Brojendra Nath Ghosh**, *Synthese von Ketoindenopyranolen.* Diketohydrinden kann wie mit o-Oxyaldehyden (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1442; C. **1916**. I. 106) so auch mit β-Diketonen zu Ketoindenopyranen kondensiert werden, allerdings nicht durch Alkali, wohl aber durch HCl. An Stelle der Diketone können Ketonitrile (S. 93) verwendet werden, die zunächst Imine geben, die dann hydrolysiert werden.



Experimentelles. *4'-Keto-4-methylen-6-methyl-2,3-indenopyran-(1,4)-hydrochlorid*, $C_{14}H_{10}O_2 \cdot HCl$ (I.), aus 7 g Diketohydrinden und 5 g Acetylaceton in etwas Methylalkohol bei 4—5-stdg., schnellem Einleiten von HCl; während 7 Tagen sättigt man zeitweilig mit HCl; braune Nadeln aus verd. Eg. + HCl, F. 120°; gibt bei Zusatz von Natriumacetat *4'-Keto-4-methylen-6-methyl-2,3-indenopyran-(1,4)*, $C_{14}H_{10}O_2$ (II.), braune Prismen aus A., F. 182°, ll. in Bzl., Eg., löst sich in w. NaOH mit purpurner Farbe. — *4'-Keto-6-phenyl-4-methylen-2,3-indenopyran-(1,4)-hydrochlorid*, $C_{19}H_{12}O_2 \cdot HCl$, aus 3,5 g Diketohydrinden u. 4 g Benzoylaceton in wenig Eg. beim Sättigen mit HCl, braune Prismen aus Eg. + HCl, F. 190—200°, fast unl. in A., ll. in Pyridin, Eg.; aus der Lsg. in Pyridin fällt W. *4'-Keto-6-phenyl-4-methylen-2,3-indenopyran-(1,4)*, $C_{19}H_{12}O_2$, braune Prismen aus verd. Pyridin, F. 219° (Zers.). — *4-Imino-4'-keto-5-phenyl-6-methyl-2,3-indenopyran-(1,4)-hydrochlorid*, $C_{19}H_{13}O_2N \cdot HCl$ (III.), aus 3,5 g Diketohydrinden und 4 g Acetylphenylacetonitril in Eg. beim Einleiten von HCl, dunkelrote Nadeln auch Eg. + HCl. F. 210° (Zers.); bei Zusatz von wss. Natriumacetat zur alkoh. Lsg. entsteht *4-Imino-4'-keto-5-phenyl-6-methyl-2,3-indenopyran-(1,4)*, $C_{19}H_{13}O_2N$ (IV.), braune Prismen aus verd. A., F. 222° (Zers.), das bei 4—5-stdg. Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 *4,4'-Diketo-5-phenyl-6-methyl-2,3-indenopyran-(1,4)*, $C_{19}H_{12}O_3$ (V.), gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 256°. wl. in Bzl, ll. in Eg., in sd. wss. NaOH mit dunkelroter Farbe l., liefert. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 175—80. Febr. 1916. [28/12. 1915.] London. Univ. College. Org. Chem. Lab.) FRANZ.

A. Tschitschibabin und **P. Rjumschin**, *Katalyse bei der Synthese von Pyridinhomologen nach der Methode von Ladenburg.* Die Synthese von Pyridinhomologen nach LADENBURG (Erhitzen von Pyridinjodalkylaten im Einschmelzrohr) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **6**. 1410; LIEBIGS Ann. **247**. 1) ist praktisch äußerst unbequem. Vff. versuchten, die Rk. zwischen *Pyridin* und *Benzylchlorid* bei gewöhnlichem Druck durchzuführen (vgl. TSCHITSCHIBABIN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **33**. 249; C. **1901**. II. 127). Beim Durchleiten von Benzylchlorid und Pyridin über auf 300° erhitzte Glasröhren bildeten sich jedoch keine Benzylpyridine. Es wurde nun der Einfluß von Katalysatoren auf die Rk. untersucht. Das Gemisch von Benzylchlorid und Pyridin wurde im offenen Gefäß bis zur B. des Chlorbenzylats des Pyridins behandelt. Darauf wurde das Prod. zunächst auf 100° und schließlich

3—5 Stdn. auf 260—280° erhitzt. Verss. mit Titansäureanhydrid, mit Fe_2O_3, LiCl und NH_4Cl führten nicht zur B. von Benzylpyridin. — Verss. mit Al. 10 g Pyridin, 15 g Benzylchlorid und 0,1 g Al wurden 5 Stdn. auf 265—275° erhitzt. Die basischen Prodd. lieferten bei der Dest. folgende Fraktionen: bis 120°: 0,75 g; 120—260°: 0,8; 260—300°: 3,2 g; 320—325°: 1,45 g. Die Fraktion 260—300° besteht aus *Benzylpyridinen*. Das neutrale Reaktionsprod. enthielt etwas *Toluol*. Bei Erhöhung der Al-Menge bis zu 1 g nahm die Ausbeute an Benzylpyridin ab. — Verss. mit Mg. 10 g Pyridin, 15 g Benzylchlorid und 0,5 g Mg-Pulver lieferten nach 5-stdg. Erhitzen auf 260° 4,8 g der Fraktion 260—300°. — Verss. mit Kupferbronze. 72 g Pyridin, 98 g Benzylchlorid und 1 g Cu-Pulver lieferten nach Erhitzen auf 250 und zuletzt auf 280° 65 g der Fraktion 260—300° und 21 g der Fraktion 300—350°. Die Fraktion 260—300° besteht hauptsächlich aus *α- und γ-Benzylpyridin*. Die höher sd. Fraktion enthält wahrscheinlich *Dibenzylpyridin*. Bei Erhöhung der Cu-Menge sinkt die Ausbeute an Benzylpyridin. Als Katalysator wirkt hier wahrscheinlich nicht Cu, sondern CuCl. — Verss. mit CuCl. 10 g Pyridin, 15 g Benzylchlorid und 1 g CuCl lieferten 9 g der Fraktion 250—300°. — 30 g Pyridin, 60 g C_2H_5J und 0,5 g Cu lieferten nach 4-stdg. Erhitzen auf 290° und $1^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 290—300° außer Pyridin folgende Fraktionen: 150—155°: 8,5 g; 155—187°: 6,1 g; 187—200°: 4 g. Die ersten zwei Fraktionen bestehen aus *Äthylpyridinen*, die dritte enthält wahrscheinlich *Diäthylpyridin*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1297—1302. 24/7. 1915. Chem. Lab. der Univ. Schanjawski, Moskau.) Schönfeld.

K. Landsteiner und **E. Prášek**, *Über acetylierte Eiweißkörper*. Im Anschluß an die Unterss. über das serologische Verhalten solcher Prodd. (Landsteiner und Lampl, Zentralblatt f. Physiol. **30**. 329; C. **1915**. II. 559) wurden einige quantitative Beitst. vorgenommen. Die Acetylgruppen wurden nach dem Verf. von Wenzel (Monatshefte f. Chemie **18**. 659; C. **1898**. I. 273) bestimmt mit kleinen Modifikationen (Zers. mit 84%ig. H_3PO_4). Die Herst. der Acetylverbindungen erfolgte nach dem früher (Biochem. Ztschr. **58**. 362; C. **1914**. I. 897) von Landsteiner beschriebenen Verf. Dabei wurde der Einfluß von Menge des Essigsäureanhydrids, Einwirkungsdauer und Temp. an Serumeiweiß geprüft, wobei eine nicht zu große Menge Anhydrid und Erhöhung der Temp. (Wasserbad) sich als günstig erwiesen; im wesentlichen ist dann die Grenze nach etwa 3 Stdn. erreicht. In 12—14 Stdn. steigt zwar die Acetylzahl noch an, doch machte sich dabei schon eine geringe Verfärbung des Prod. bemerkbar. Zwischen Eiweiß von Pferd, Rind und Huhn waren sichere Unterschiede nicht festzustellen, wohl aber zwischen diesen und *Pepton* (Witte) einerseits, *Edestin*, *Gelatine*, *Seidenfibroin* andererseits. — Die Beeinträchtigung der Millonschen Rk. durch die Acetylierung läßt annehmen, daß die OH-Gruppen des Tyrosins beteiligt sind. Auf der anderen Seite läßt die Höhe der Acetylzahl im Vergleich zur OCH_3-Zahl nach Einw. von Diazomethan eine vorwiegende Bindung des C_2H_3O an N annehmen. Dafür spricht auch, daß in einem Vers. acetyliertes Serumeiweiß bei Best. nach van Slyke nur eine sehr geringe Menge N_2 entwickelte. (Biochem. Ztschr. **74**. 388—93. 18/5. [21/3.] Wien. Prosektur des K. K. Wilhelminenspitales.) Spiegel.

Physiologische Chemie.

H. Thoms und **Hugo Michaelis**, *Die Linde als Fettlieferant*. Zur Unters. diente eine 12 Jahre alte Tilia ulmifolia cordata, welche am 25. Jan. 1916 dem Botanischen Garten zu Berlin-Dahlem entnommen wurde. Die fein geraspelte

Rinde lieferte 0,84% eines gelblichbraunen Öles u. 0,26% Krystalle, auf Trockensubstanz berechnet: 1,65% Öl und 0,51% Krystalle. In der Rinde konnte Stärke nicht nachgewiesen werden, wohl aber Glucose u. Rohrzucker, u. zwar 1,792% des ersteren u. 2,60% des letzteren Zuckers, berechnet auf Trockensubstanz. Das fein geraspelte Holz lieferte 0,51% bezw. auf Trockensubstanz berechnet: 0,8% Öl neben sehr wenig Krystallen. Stärke war im Holz nicht vorhanden, dagegen konnten, auf Trockensubstanz berechnet, 0,70% Glucose und 0,94% Rohrzucker nachgewiesen werden. Durch Pulverisieren der bereits entfetteten Rinde und des Holzes und Ausziehen des Pulvers mit Ä. konnte der Fettgehalt der getrockneten Rinde auf 2,262%, derjenige des Holzes auf 1,490% erhöht werden. Die Konstanten des aus dem Holz gewonnenen Öles waren folgende: VZ. 174, SZ. 12,2, Jodzahl bei 2-stdg. Einw. 101,2, bei 18-stdg. Einw. 111,5—112,2. — Die oben erwähnten Krystalle ließen sich durch Umkrystallisieren aus Essigester in eine Fraktion vom F. 276—277° und eine solche vom F. 249° unter vorherigem (241°) Sintern zerlegen. Die letztere Fraktion ist vielleicht identisch mit dem Cerin des Korkes. W. Bräutigam (Arch. d. Pharm. **238**. 555; C. **1900**. II. 983. 1279) fand in einer Lindenrinde ein *Tiliadin* vom F. 228—229°. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **26**. 185—92. [13/4.*] Pharm. Inst. d. Univ. Berlin.) Düsterbehn.

Arthur George Perkin, *Die Farbstoffe der Baumwollblüten.* Teil III. (Teil II: Journ. Chem. Soc. London **103**. 565; C. **1913**. II. 278.) Die roten Blüten von Gossypium arboreum enthalten *Isoquercitrin* als einziges Flavonglucosid; der rote Farbstoff dürfte weder ein Phlobaphen, noch ein Oxydationsprod. des Gossypetinglucosids sein. Die gelben Blüten von Gossypium neglectum enthalten *Gossipitrin* und *Isoquercitrin;* dagegen scheint ihnen im Gegensatz zu den Blüten von G. herbaceum das Quercimeritrin zu fehlen. Gossypitrin existiert in zwei Formen: wasserfreie Nadeln aus W., F. 240—242°, und Krystalle mit $2H_2O$ aus verd. Eg., die es bei 160° verliert u. an feuchter Luft wieder aufnimmt; kocht man die wasserfreien Nadeln mit Aceton, so zerfallen sie in feinere, F. 200—202°, die bei 160° $1H_2O$ verlieren und es an feuchter Luft wieder aufnehmen. Durch Benzochinon in A. wird es zu einem chinoiden Stoff, *Gossypitron*, $C_{21}H_{18}O_{13}$, braune Nadeln, zers. sich langsam oberhalb 200° und schm. bei etwa 255—259°, oxydiert; bei Zusatz von verd. H_2SO_4 zur Suspension in w. W. entsteht wieder Gossypitrin; beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht hauptsächlich *Gossypetin.* Nach seinen färberischen Eigenschaften enthält Gossypitrin die Zuckergruppe wahrscheinlich im Tetraoxybenzolkern, ähnlich dem Quercimeritrin. Die weißen Blüten von G. neglectum oder rossrum enthalten nur kleine Mengen eines Glucosids, das entweder *Apigenin* oder ein sehr ähnlicher Stoff ist. Auch aus den roten Blüten von G. sanguineum konnte nur wenig Flavon, vielleicht Quercetin, isoliert werden. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 145—54. Februar 1916. [18/12. 1915]. Leeds. Univ. Clothworkers Research Lab.) Franz.

Jules Wolff, *Über eine Substanz, die das Inulin koaguliert und es in den pflanzlichen Geweben begleitet.* Die Substanz, die sich in den wesentlichen Eigenschaften den Diastasen nähert, und für die Vf. den Namen *Inulo-Coagulase* vorschlägt, wurde in den Wurzeln von *Cichorium intybus* und in den Knollen von *Dahlia variabilis* gefunden. Der ausgepreßte Saft dieser Organe trübt sich mehr oder minder schnell und gerinnt; wird er alsbald während einiger Sekunden gekocht, so gerinnt er nicht mehr, sondern läßt das Inulin langsam in krystallinischer Form absetzen. Die Abtötung des Ferments, dessen wirksame Lsg. man erhält, wenn der ausgepreßte Pflanzensaft schnell abgekühlt wird, so daß das Inulin vor der Koagulation ausfriert, erfolgt schon bei ca. 60°. Es wird nebst den

begleitenden Salzen durch A. gefällt, ist ohne Wrkg. auf andere koagulierbare Substanzen, wie Stärke, Milch, Pektin, aber auch auf Inulin nur wirksam, wenn es frisch aus der Pflanze kommt. Die leichter l., gleichfalls in Lävulose spaltbaren Begleitsubstanzen des Inulins (vgl. TANRET, C. r. de l'Acad. des sciences **117**. 50) erschweren die Koagulation. Sie finden sich in geringer Menge zur Zeit der Reife, zunehmend gegen die Zeit der Keimung. (C.r. de l'Acad. des sciences **162**. 514—16. 3/4.) SPIEGEL.

E. Demoussy, *Einfluß des Wasserstoffperoxyds auf die Keimung.* Es wurde gefunden, daß sieben Jahre alte Samen von Gartenkresse, welche in reinem W. bei 27°, einer für die Keimung junger Samen sehr geeigneten Temp., nicht keimten, bis zu 40% keimfähig wurden, wenn das reine W. durch H_2O_2, am besten 0,25%ig., ersetzt wurde. Andererseits keimten die gleichen Samen zu 25% in reinem W. bei 10—14° und ebenso in Sandboden bei 27°. Ersatz des reinen W. durch 0,25%ig. H_2O_2 bei 10—14° hatte eine Erhöhung der Keimfähigkeit auf 45% zur Folge. Die günstige Wrkg. des H_2O_2 auf die Keimfähigkeit alter Samen beruht hauptsächlich darauf, daß das H_2O_2 die pflanzlichen Parasiten, welche sich auf den Samen entw. und bei Abwesenheit des H_2O_2 diese überwuchern und ersticken, abtötet. Bei niedriger Temp. (10—14°) entwickeln sich die Parasiten sehr langsam, wodurch dem Samen Zeit gelassen wird, zu keimen, während bei 27° die Entw. der Mikroben den Keimprozeß überflügelt. Im Boden ermöglicht der leichtere Luftzutritt die Keimung der alten Samen. (C. r. de l'Acad. des sciences **162**. 435 bis 438. [20/3.*].) DÜSTERBEHN.

W. Wächter, *Das Wurzelwachstum der Pflanzen unter besonderer Berücksichtigung der Grundwasserverhältnisse.* Es wird eine Übersicht über die bisher bekannten Tatsachen der Wurzelentw. und ihrer Abhängigkeit von äußeren und inneren Bedingungen gegeben und über die Beziehungen des Grundwassers zum Wurzelwachstum, soweit darüber spezielle Kenntnisse vorliegen, berichtet. Schließlich werden die Ergebnisse einiger eigener Verss. mit dem vorhandenen Tatsachenmaterial verglichen. (Mitt. K. Landesanstalt f. Wasserhygiene **1916**. 206—61. Juni. Berlin-Dahlem.) BORINSKI.

Leo Adler, *Untersuchungen über die Entstehung der Amphibienneotenie. Zugleich ein Beitrag zur Physiologie der Amphibienschilddrüse.* Die ausgedehnten Untersss. des Vfs. zeigen, wie und auf welchem Wege exogene Lebensbedingungen (in den Verss. Temperaturunterschiede) die Merkmale der Organismen (speziell die Schilddrüse des Frosches) zu verändern imstande sind. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **164**. 1—101. 9/5. Berlin-Schöneberg. Pathol. Inst.) RONA.

G. Quagliariello, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über animalische Flüssigkeiten.* XI. *Neue Untersuchungen über die chemische Reaktion der Galle.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **20**. 2. 302; C. **1912**. I. 506.) Die Galle wird diesmal nicht von toten, sondern aus einer Fistel an lebenden Hunden entnommen. Ihre H-Ionenkonzentration ergibt sich dabei besser konstant; sie liegt derjenigen der übrigen Fll. des Organismus näher und ist geringer als die früher gemessene. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. 536—38. 2/4. Neapel. Physiolog. Inst. d. Univ.) BYK.

D. Noël Paton und **Leonard Findlay**, *Beobachtungen über Nervenendigungen, Empfangssubstanz und kontraktile Substanz des Muskels.* Verss. an Katzen zeigten, daß *Curare* in Mengen, die eben die Wrkg. des Nervs auf den Muskel aufzuheben

vermögen, dessen Rk. gegen direkte galvanische Reizung unverändert läßt, in kleinen Gaben also anscheinend lediglich auf die Nervenenden wirkt. Erst bei größeren Gaben oder längerer Einw. wird auch das direkte Ansprechen des Muskels beseitigt, scheint also eine Wrkg. auf ein etwas im Muskel, die „receptive substance" LANGLEYS (Journ. of Physiol. **33**. 374; C. **1906**. I. 382) vorzuliegen. Nach Denervierung des Muskels versagt er erst nach 2—3 Tagen auch auf direkte Reizung, die Empfangssubstanz scheint also noch einige Zeit, nachdem der Nerv zu funktionieren aufhörte, unverändert zu bleiben. (Journ. of Physiol. **50**. 193—97. 29/2. Glasgow. Physiol. Lab. der Univ.) SPIEGEL.

G. Quagliariello und **A. Craifaleanu**, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Darmschleimhaut.* I. Als Ausgangsmaterial diente Schweinedarm, welcher abgespült und mit W., NaF-Lsg. u. Sodalsg. maceriert wurde. Um Schimmelbildung zu vermeiden, wurden die Lösungsmittel mit Toluol gesättigt. Die erhaltenen Auszüge wurden qualitativ und quantitativ analysiert. Auf Grund der erhaltenen Resultate ergibt sich nachstehende Tabelle:

Lösungsmittel	Trockensubstanz. ‰	Asche. ‰	Gesamtstickstoff (N_1). ‰	Reststickstoff (N_2). ‰	Komplexer Proteinstickstoff (N_3). ‰	Mit Essigsäure fällbarer Proteinstickstoff (N_4). ‰	Verhältnis mit Essigsäure fällbarer Proteinstickstoff : anderer Proteinstickstoff $\left(\frac{N_4}{N_3 - N_4}\right)$
Dest. Wasser .	5,82	0,61	0,840	0,235	0,605	0,476	3,7
Desgl.	6,03	—	0,875	0,166	0,709	0,455	1,9
NaF 1%. . . .	3,45	—	0,378	0,129	0,249	0,116	0,87
Na_2CO_3 0,5% .	8,25	—	1,190	0,366	0,824	0,756	11,1

Unter Reststickstoff ist der nicht proteinartige N zu verstehen. Der Proteingehalt differiert mit dem Lösungsmittel, und überwiegen die Proteinverbb. über die anderen N-Verbb. Die qualitativen Rkk. ergaben bei allen Extrakten übereinstimmend die Anwesenheit einer durch verd. SS. fällbaren Proteinverb., eines mit $(NH_4)_2SO_4$ ausfällbaren Globulins und eines durch Hitze koagulierbaren Albumins. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **25**. I. 516—21. 2/4. Neapel. Physiolog. Inst. der Univ.) GRIMME.

G. Quagliariello und **A. Craifaleanu**, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Darmschleimhaut.* II. (I. Mitteilung vergl. das vorst. Referat.) Die Fortsetzung der Unterss. ergab die Anwesenheit eines *Fe-haltigen Nucleoproteins*, welches im Mittel 15% N, 0,40% P u. 0,75% S enthielt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **25**. I. 598—600. 16/4. Neapel. Physiolog. Inst. der Univ.) GRIMME.

G. Fendler und **P. Borinski**, *Nährhefe als Nahrungsmittel.* Während SCHOTTELIUS (Dtsch. med. Wochenschr. **41**. 817; C. **1915**. II. 416) und WINTZ (Münch. med. Wchschr. **63**. 455; C. **1916**. I. 893) bei der Verwendung von Nährhefe günstige Ergebnisse erzielten, gelangte SCHRUMPF (Münch. med. Wchschr. **63**. 269; C. **1916**. I. 763) zu einer absprechenden Beurteilung derselben. Die Widersprüche lassen sich dadurch erklären, daß Nährhefe zweierlei Ursprungs sich im Handel befindet. Die eine Sorte stellt entbitterte Brauereitrockenhefe dar, die andere sogenannte Mineralhefe. Während das aus der Brauereitrockenhefe gewonnene Prod. nicht immer gleichmäßig ausfällt — der Entbitterungsprozeß gelingt oft nicht vollständig, und häufig zeigt sich beim Aufbrühen ein unangenehmer

Geruch — stellt die Mineralhefe ein einwandfreies Präparat dar. Sie hat sich bei Massenspeisungen als Eiweißträger gut bewährt. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 670—71. 1/6. Berlin. Chem. Abt. des Medizinalamtes der Stadt.) BORINSKI.

F. H. Scott, *Der Mechanismus der Flüssigkeitsaufnahme aus Gewebsräumen.* Die schnelle Vermehrung der Blutmenge nach Aderlaß beruht auf Rücktritt von Fl. aus den Gewebsräumen in die Capillaren. Nach LANDERER soll es sich hierbei um eine einfache Rückfiltration handeln, nach STARLING um einen osmotischen Vorgang. Es schien möglich, die Frage zu entscheiden durch Best. des Gehaltes an Eiweiß. Verss. an Hunden zeigten, daß das Gesamtprotein des Plasmas nach dem Aderlaß in einem Grade zunimmt, der einem Proteingehalt der zutretenden Fl. von 0,6—2,09% entsprechen würde. Indessen zeigte sich eine ähnliche Zunahme, wenn RINGERsche Lsg. dem lebenden Blute zugeführt wurde, obwohl diese sehr schnell aus dem Blute in die Gewebsräume übertritt. Die Zunahme kann daher auch im ersten Falle durch Zutritt einer fast oder wahrscheinlich völlig proteinfreien Salzlsg. erklärt werden und beweist somit nichts gegen die STARLINGsche Hypothese. Der Eiweißmehrgehalt würde dann den Blutkörpern entstammen. (Journ. of Physiol. **50**. 157—67. 29/2. London. Physiolog. Labb. des University College. — Minneapolis. Universität von Minnesota.) SPIEGEL.

S. Baglioni, *Thermische Prozesse in Nervenzentren. I. Untersuchungsverfahren mittels Thermosäulen.* Beschreibung eines einfachen und praktischen App. erläutert an mehreren Abbildungen. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 532—36. 2/4. Sassari. Physiolog. Inst. der Univ.) GRIMME.

S. Baglioni, *Thermische Prozesse in Nervenzentren. II. Wärmeentwicklung im Zentralnervensystem der Kröte unter normalen Bedingungen.* (I. Mitteilung vergl. das vorst. Referat.) Die unter Berücksichtigung der anfänglichen Abkühlung, der Temperaturschwankungen und der eigenen Wärmetönung mit Zentralnervensystemen von Kröten angestellten thermoelektrischen Messungen ergaben sowohl in Ruhe, wie im Stadium der Reizung positive, deutlich meßbare Wärmeänderungen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 592—97. 16/4. Sassari. Physiolog. Inst. der Univ.) GRIMME.

J. H. Paul und **J. S. Sharpe**, *Studien über Calciumstoffwechsel. I. Die Ablagerung von Kalksalzen in der Hülle zehnfüßiger Crustaceen.* Es werden hauptsächlich die Verhältnisse bei der Mauserung der eßbaren Krabbe verfolgt, die nach Abwerfen des alten Panzers in der neuen Deckhaut sehr schnell $CaCO_3$ ablagert. In ihrem Leberpankreas findet sich unmittelbar vor der Mauserung $Ca_3(PO_4)_2$ bis zu 20% der Drüsenmasse, ferner in großen Mengen, zu 20—50%, Öl. Beide Bestandteile sind fast verschwunden, wenn die Schale erhärtet ist. Umgekehrt verhält sich der J-Gehalt der Drüse. Unmittelbar nach der Mauserung ist das Volumen des Blutes erheblich vermehrt, bis zum Zehnfachen des früheren; der Gehalt an Ca bleibt prozentual fast konstant. Wahrscheinlich ist es im Blute als Salz einer Fettsäure vorhanden; von solchen wurden $H \cdot CO_2H$ und $C_3H_7 \cdot CO_2H$ nachgewiesen, diejenigen, die am leichtesten Ca-Salze lösen. — Der Hummer speichert kein Ca in seiner Drüse, er verzehrt im Gegensatze zur Krabbe den abgeworfenen Panzer. Die Steinkrabbe, Lithodes maia, weist eine geringe Speicherung auf. (Journ. of Physiol. **50**. 183—92. 29/2. Glasgow. Physiolog. Abt. der Univ.-Meeresstationen in Millport und Cullercoats.) SPIEGEL.

P. A. Levene und **G. H. Meyer**, *Die Rolle der Leukocyten bei der Einwirkung auf den intermediären Stoffwechsel von Kohlenhydraten.* Vff. haben früher (vgl.

Journ. of Biol. Chem. **14**. 149. 551; C. **1913**. I. 1586 und **1913**. II. 600) gezeigt, daß die verschiedenen Zucker unter der Einw. von Leukocyten stets d-Milchsäure liefern, und daß diese auch durch die gleiche Einw. aus Glyoxal gebildet wird, das demgemäß als Zwischenprod. angenommen wurde. Wie dessen B. zu erklären ist, ist noch nicht sicher. Ein Vers. zur Aufklärung wurde gemacht durch Einw. der Leukocyten auf Zucker, in denen H einer oder mehrerer OH-Gruppen durch andere Radikale ersetzt ist, nämlich *Tetramethylglucose*, *α-* und *β-Methylglucosid*, *Lactose*, *Sucrose*, *Maltose* und *Glucosephosphorsäure*. Von diesen erlitt nur Maltose durch Leukocyten die gleiche Umwandlung, wie Glucose. (Ann. Inst. Pasteur **30**. 155 — 59. April. New-York. ROCKEFELLER-Institute for Medical Research.) SPIEGEL.

Jar. Kříženecký, *Einige Experimente über die verschiedene Giftigkeit von Hydroxyl- und Wasserstoffionen.* H-Ionen sind gegen das lebende Plasma giftiger als die OH-Ionen. (Geprüft an Froscheiern, Weizensamen.) Dieser Unterschied ist als ein primärer, in den Unterschieden zwischen der direkten Wrkg. dieser Ionen auf das lebende Plasma gelegener, aufzufassen. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **164**. 137—66. 9/5. Prag. Inst. f. allg. Biol. u. exper. Morph. bei der mediz. Fakult. der böhm. Univ.) RONA.

Hugo Schulz, *Über den Einfluß des Alkohols auf das Farbensehen.* Die Unterscheidungsfähigkeit für Hell und Dunkel bei Grün und Rot wird durch Alkohol deutlich beeinflußt. (PFLÜGERs Arch d. Physiol. **164**. 274—94. 9/6. Greifswald. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

J. Camus, **E. Césari** und **C. Jouan**, *Untersuchungen über das Gift von Crotalus adamanteus.* I. Teil. *Anatomisch-klinisches Studium.* Mit einem sehr reinen Gift wurden die folgenden Beststs. über Giftwirkung und deren Beeinflussung durch Erhitzen ausgeführt. A. Bei Kaninchen. Intravenös töten 2 mg in einigen Minuten, 1,5—1 mg in $^1/_2$ Stde., 0,75—0,5 mg in 3—6 Stdn., 0,25 mg in 12—24 Stdn. oder nicht mehr; 0,125 mg bewirken nur noch vorübergehende Ungerinnbarkeit des Blutes; nach Erhitzen auf 55° ist die Wrkg. unverändert, von auf 65° erhitztem Gift tötet 1 mg erst in 13 Tagen ohne besondere Symptome, und auf 75° erhitztes ist unwirksam. Bei subcutaner Anwendung liegt die tödliche Gabe zwischen 0,25 und 0,50 mg. Bei 0,50—2 mg hängt die Dauer des Überlebens von der individuellen Widerstandsfähigkeit ab, beträgt aber mindestens ca. 20 Stdn.; dabei ist wohl zu unterscheiden zwischen dem Tode durch das Gift und dem durch infizierende Komplikationen. Nach Erhitzen auf 65° bewirkt 1 mg nicht mehr den Tod, nur deutliche Schorfbildung, nach Erhitzen auf 75° nur noch vorübergehende Schwellung mit rötlicher Färbung der Haut. Bei intrarachidealer Injektion tötet 1 mg in $^1/_2$ Stde., 0,5 mg in einigen Stdn., 0,05 mg in $1^1/_2$ Tagen. — B. Bei Meerschweinchen. Intravenös töten 2,5 mg in $^1/_2$ Stde., 2 mg in $^1/_2$—$1^1/_2$ Stdn., 1 mg in $1^1/_2$—$2^1/_2$ Stdn., 0,5 mg in $2^1/_2$ Stdn. oder mehr; unterste Grenze ist 0,25 mg, wonach sowohl der Tod, als auch lediglich vorübergehende Nichtgerinnbarkeit des Blutes eintreten kann. Subcutan sind selbst 2 mg nicht tödlich, wenn keine Komplikationen vorliegen. Die lokale Wrkg. wird auch hier durch Erhitzen auf 65° geändert und durch Erhitzen auf 75° fast ganz beseitigt. — Die ausführlich beschriebenen Symptome und anatomischen Befunde müssen im Original nachgesehen werden.

In ihnen, wie im Aussehen, zeigten sich gewisse Abweichungen bei einem weniger reinen Gifte, das gleich dem ersten durch S. FLEXNER übermittelt war und anscheinend vor oder während der Trocknung „gereift" (autolysiert) war. Es war glanzlos, gräulich, halbdurchscheinend. In der Wrkg. ist am auffallendsten,

daß es häufig bei Meerschweinchen intravenös rapide zum Tode führt, wie niemals das reine Gift. (Ann. Inst. Pasteur **30**. 180—86. April.) SPIEGEL.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Costantino Gorini, *Über den Einfluß der Qualität des Peptons auf bakterielle Funktionen.* Die Einbürgerung des Peptons WITTE zu bakteriologisch-diagnostischen Arbeiten und der durch den Krieg bedingte vollständige Ausfall der Einfuhr genannten Prod. haben den Vf. veranlaßt zur experimentellen Klärung der Frage über die Brauchbarkeit anderer Peptonmarken in der Bakteriologie. Viele Prodd. des Handels sind zu bakteriologischen Arbeiten unbenutzbar, so daß zu vergleichenden Unterss. ein Typmuster festgelegt werden muß, für welches genügende Reinheit und Gleichmäßigkeit der Zus. gewährleistet wird. (Arch. d. Farmacol. sperim. **21**. 209—14. 15/3. Mailand. Bakteriolog. Lab. der Landwirtsch. Hochschule.) GRIMME.

Th. Bokorny, *Eiweißbildung aus verschiedenen Kohlenstoffquellen.* Die Frage wurde besonders an der *Hefe* studiert, bei deren Massenerzeugung die Kohlenstoffernährung das schwierigste Problem bildet. Der C des Harnstoffs, welcher als N-Quelle dienen kann, wird von der Hefe nicht assimiliert. Nach den Unterss. NAEGELIS und anderer können verschiedene organische SS. (Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure), ferner Glycerin, Asparagin, Pepton, Mannit und verschiedene Kohlenhydrate der Hefe als Kohlenstoffnahrung dienen. Ausschlaggebend für die Verwendbarkeit des einen oder des anderen Stoffes ist die Hefenart. Es werden hierfür verschiedene Beispiele angeführt. Pentosen sind unvergärbar, sollen aber unter günstigen Bedingungen als C-Quelle dienen können. Eigene Verss. an Algen ergaben die Nichtresorbierbarkeit der Pentosen. Dextrine werden von Kulturhefen schlecht, von wilden Hefen gut vergoren. A. wird gleichfalls von manchen Schimmelpilzen und Bakterien als C-Quelle benutzt. Das Wachstum mancher Hefen soll in A. kräftiger sein als in Zucker. — Bierhefe verlangt bei der Züchtung im Großen die Anwesenheit von Zucker, schon deswegen, weil die Gärung einen Schutz gegen Bakterien darstellt. Durch den rasch entstehenden A. wird die Entw. anderer Pilze verhindert. Es wurde versucht, den Zucker teilweise durch Methylalkohol zu ersetzen. Die Ergebnisse waren negativ. Dagegen eignete sich Glycerin gut für diesen Zweck. (Münch. med. Wchschr. **63**. 791—92. 30/5.) BORINSKI.

Arthur Slator, *Die Geschwindigkeit des Wachsens von Bakterien.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. **7**. 197; C. **1913**. II. 1888.) Der sich in natürlich infizierter Malzwürze bei 45—50° allein entwickelnde Bacillus vom Typus des B. delbrücki erzeugt in dem Medium eine seidige Trübung, die durch Vergleichung mit wss. Asbestaufschlämmungen gemessen werden kann. Nach diesem Verf. wurde die Wachstumsgeschwindigkeit des Bacillus bei verschiedenen Tempp. bestimmt; hierzu mußte der Bacillus an die einzelnen Versuchstempp. gewöhnt werden, da sonst schwankende Werte erhalten wurden. Bei 20° ist noch kein Wachstum vorhanden, bei 22° beginnt es langsam. Die Geschwindigkeitskonstante, 0,434 k, beträgt bei 25° 0,083, wächst stetig bis zum Maximum 1,04 bei 50° und verschwindet dicht oberhalb 55°. Die direkte Messung der Geschwindigkeit durch Titration der entstehenden Milchsäure ist nicht möglich, da die Entw. des Bacillus durch die S. stark gehemmt wird; indirekt kann man so verfahren, daß man zwei Würzen mit sehr verschieden großen Mengen des Bacillus, deren Verhältnis bekannt ist, versetzt und durch Titration die Zeit ermittelt, um welche die eine Rk. der anderen

vorauseilt. Für 45° wurden hierbei ähnliche Werte wie nach obigem Verf. erhalten. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 2—10. Jan. 1916. [12/11. 1915]. Burton-on-Trent.) FRANZ.

Messerschmidt, *Das Vorkommen von mit Choleraserum paragglutinierenden Bakterien.* Aus ca. 1000 Stuhlproben wurden ca. 20 Bakterienstämme isoliert, die von Choleraimmunserum bis zum Endtiter agglutiniert wurden, während Normalserum sie nicht beeinflußte. Die paragglutinierenden Bakterien fanden sich sowohl in Stühlen gleichzeitig mit Choleravibrionen, wie auch ohne diese in Stühlen früherer Cholerakranker, schutzgeimpfter u. nicht immunisierter gesunder Menschen. Als paragglutinierende Bakterien wurden Stäbchen (Koli und Proteusarten) und Sarcinen verschiedener Art gezüchtet. Durch Überimpfen ging die Agglutinabilität nicht verloren; der am längsten beobachte Stamm behielt sie 4 Wochen lang. (Münch. med. Wchschr. **63**. 810. 30/5.) BORINSKI.

A. Cauda, *Untersuchungen über die Wachstumsverhältnisse von Azotobacter.* Morphologie und Systematik nach der Literatur. Betreffs der Wachstumsbedingungen lassen sich aus den ausgeführten Verss. folgende Schlüsse ziehen: P_2O_5 beeinflußt das Wachstum günstig, ihre Salze nach dem Grade ihrer Löslichkeit, N-Verbb. wirken ungünstig, $CaCO_3$ wirkt wachstumshemmend, Mg-Verbb. in geringen Mengen befördern das Wachstum sehr stark, Humus hat wenig Einfluß. Gleichzeitige Kultur von Streptothrixarten wirkt sehr günstig. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 125—31. [Februar]. Turin. Hygien. Inst. der Univ.) GRIMME.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. F. Norton, *Mitteilungen über den Phenolkoeffizienten von Desinfektionsmitteln.* Vf. macht auf einige Unstimmigkeiten in der gleichlautenden Arbeit von KILMER, CLARK und HAMPTON (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 45; Zentralblatt **1916**. I. 1263.) in bezug auf den NaCl-Gehalt des Kulturmediums aufmerksam. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 197. Februar. [13/1.]. Boston. Technolog. Inst. für Massachusetts.) GRIMME.

Köhlisch, *Über die Bedeutung der Milch für die Verbreitung der Tuberkulose.* Da die Möglichkeit besteht, daß in der Marktmilch, welche aus der Milch vieler Kühe gemischt ist, wirksame Mengen Tuberkelbacillen vorhanden sind, wurden diesbezügliche Untersss. vorgenommen. Aus ihnen ging hervor, daß der Milch bei der Entstehung und Verbreitung der Tuberkulose eine wesentliche Rolle nicht zukommt. Der Rest von Gefahr, der übrig bleibt, wird durch das Abkochen der Milch beseitigt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **81**. 196—202. 14/6. Berlin. Hyg. Inst. der Univ.) BORINSKI.

Fr. G. Sauer, *Eiersatz und Eiweißnahrung.* Vf. erörtert die oft sehr fragwürdige Zus. der sog. Eiersatze des Handels und die verschiedene Verdaulichkeit der Eiweißarten. (Pharmaz. Ztg. **61**. 277—78. 26/4.) DÜSTERBEHN.

Henri Fouqué, *Die Fermente des Ananasweines.* Vf. hat möglichst aseptisch bereiteten Ananassaft teils bei Luftzutritt, teils im Vakuum gären lassen und die nach beendigter Gärung in den Fll. befindlichen Hefen auf Gelatinenährböden gezüchtet. Es wurden bei der Gärung unter Luftzutritt drei Hefen, a, b, c, bei der Gärung im Vakuum ebenfalls drei Hefen gefunden, von denen zwei, nämlich a und c, mit den vorherigen übereinstimmten, während die dritte Hefe, vorläufig

als Hefe d bezeichnet, von den drei anderen Hefen verschieden war. Die nähere Unters. ergab, daß die Hefe d, in welcher anscheinend die spezifische Hefe des Ananasweines vorliegt, eine Saccharomycesart ist. Die Hefe b nähert sich in ihren Eigenschaften dem Saccharomyces ellipsoideus, während die Hefen a und c in ihrem Verhalten eine Zwischenstellung zwischen den Mycoderma und Torula einnehmen. (C. r. de l'Acad. des sciences **162**. 433—35. [20/3.*].) DÜSTERBEHN.

Max Rubner, *Über den Spargel.* Betrachtungen über die Rolle des Spargels als Nahrungsmittel. Der Abfall beträgt bei gutem Spargel 21,9%, die Trockensubstanz 7,6%, der Gehalt an W. 92,4% im Durchschnitt. Durch Pressen von rohem Spargel bei 300 Atmosphären erhält man 65,1% gelben, wohlriechenden Preßsaft, der außer Zucker reichlich Amidsubstanzen enthält. Die chemische Zus. ist folgende:

	100 Tle. Trockensubstanz enthalten:		
	Köpfe	Stiele	Ganzer Spargel
Aschebestandteile	8,08	4,9	5,23
Organische Substanz	91,92	95,1	94,77
Pentosen	8,65	8,74	8,73
Rohprotein	36,53	21,94	23,44
Reinprotein	27,66	9,85	11,27
Cellulose	7,52	10,03	9,77
Zellmembran	24,21	21,00	21,32
Fett	4,04	2,12	2,31
Verbrennungswärme kg-Cal.	431,8	435,1	431,8

(Berl. klin. Wchschr. **53**. 857—58. 12/6. Berlin.) BORINSKI.

M. J. Blish, *Über die chemische Zusammensetzung der Proteine des Weizenmehls und ihre Beziehung zur Backfähigkeit.* Vf. hat die verschiedenen Proteine der verschiedensten Mehlsorten nach der Methode VAN SLYKES bestimmt und dabei gefunden, daß das Verhältnis Gliadin : Glutenin in hohem Maße auch bei Mehlen stark differierender Backfähigkeit konstant ist. Größeren Schwankungen unterliegt der %-Gehalt der sogenannten löslichen Proteine (Albumin und Globulin.) Da der Gehalt der verschiedenen Weizenmehlproteine an NH_3-Stickstoff stark differiert, so kann die Best. derselben im Mehl und in Auszügen des Mehls mit verschiedenen Solvenzien wertvolle Aufschlüsse auf die Backfähigkeit geben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 138—44. Februar 1916. [7/6. 1915]. St. Paul, Minnesota. Landwirtschaftl. Abt. der Univ.) GRIMME.

F. Alex. Mc Dermott, *Die Verwertung der in Florida geernteten Citrusfrüchte.* Vorschläge zur Konservierung und Verarbeitung der verschiedensten Citrusfrüchte auf Dauerpräparate. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 136—38. Februar 1916. [31/11. 1915]. Pittsburgh, PA. Mellon-Inst. für industrielle Unterss. der Univ.) GRIMME.

Medizinische Chemie.

Lantier, *Das „Intrait" von Strophanthus hispidus in der Behandlung der Herzleiden.* Vf. berichtet über die pharmakodynamischen Eigenschaften, die therapeutischen Wrkgg., die Indikationen, die intravenöse Anwendung und die Posologie

des Mittels. Das „Intrait" ist nach den Angaben von PERROT und GORIS aus in Ober-Dahomey geernteten, gleich nach der Ernte nach Frankreich gesandten und dort sofort stabilisierten Samen von Strophanthus hispidus bereitet worden. Gelbes, geruchloses, schwach bitter schmeckendes, in W. ll. Pulver, beständig an der Luft und in Lsg. (Bull. des Sciences Pharmacol. **23**. 36—46. Jan.—Febr.) DÜSTERBEHN.

Ed. Lasausse, *Charakterisierung der Pikrinsäuregelbsucht. Gegenwärtiger Stand dieser Frage.* Vf. erörtert die seit der Drucklegung seiner ersten Veröffentlichung (Bull. d. Sciences Pharmacol. **22**. 327; C. **1916**. I. 1180) erschienenen Arbeiten über den gleichen Gegenstand. Die Frage, ob Pikrinsäureharne zugleich Gallenfarbstoffe enthalten können, hält Vf. noch nicht für erledigt und einer weiteren Nachprüfung wert. Der Nachweis von Spuren freier Pikrinsäure im Pikrinsäureharn ist nach den Beobachtungen des Vfs. nicht immer möglich. Der in Ggw. von Essigsäure aus dem mit Gallenfarbstoffen beladenen Harn isolierte Farbstoff erteilt der Wolle eine Färbung, welche der durch Pikraminsäure erzeugten sehr ähnlich ist. Wenn also in Harnen, welche Gallenfarbstoffe enthalten, der Nachweis von Pikraminsäure geführt werden soll, so ist der Harn vorher durch Bleizucker nach GRÉLOT oder durch Mercurisulfat nach DENIGÈS zu reinigen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **23**. 33—35. Jan.—Febr.) DÜSTERBEHN.

Carlo Ragazzi, *Der Adrenalingehalt der Suprarenalkapseln bei der Bubonenpest.* Beitst. des Adrenalingehaltes in den Kapseln an genannter Krankheit Verstorbener nach dem Verf. von ZANFROGNINI (Dtsch. med. Wochenschr. **35**. 1752; C. **1909**. II. 2205) ergaben eine Verminderung gegen die Norm von wechselnder Größe, in 2 von 9 Fällen bis zum völligen Verschwinden. Es scheint keine sichere Beziehung zwischen diesem Grade und der Schnelligkeit des Krankheitsverlaufes oder der Art der Erscheinungen zu bestehen, obwohl vielleicht das Vorwiegen hämorrhagischer Symptome mit starkem Schwinden einhergeht. Versa. mit Toxin an Meerschweinchen mit und ohne Zusatz von Adrenalin lassen keine entgiftende Wrkg. von diesem erkennen. Sein Verschwinden bei der Erkrankung dürfte nicht auf chemischer Wrkg., Bindung durch das Pesttoxin, beruhen, sondern auf ungenügender Leistung des Organs, wofür histologische Unters. einen Anhalt lieferte. (Arch. d. Farmacol sperim. **21**. 244—60. 1/4. Bengasi. Laboratorio batteriologico della Sanità Pubblica.) SPIEGEL.

W. Friboes, *Erfahrungen bei Cholevalbehandlung der männlichen und weiblichen Gonnorhoe.* Choleval (vgl. DUFAUX, Münch. med. Wchschr. **62**. 1320; C. **1915**. II. 1056) hat sich als Antigonorrhoicum, sowie bei Urethral- und Zervikalgonorrhoe erwachsener weiblicher Personen gut bewährt. Bei Vaginalgonorrhoe der Kinder scheint es nur wenig wirksam zu sein. (Münch. med. Wchschr. **63**. 785—86. 30/5. Rostock. Univ. Hautklinik.) BORINSKI.

Fr. Graetz, *Serologische Studien an Fällen menschlicher Recurrensinfektion.* Überstehen der Infektion führt beim Menschen zur Ausbildung einer humoralen Immunität, die sich durch Agglomeration und Komplementbindungsverfahren sichtbar machen läßt. Die betreffenden Antikörper fehlen während des akuten Anfalls und entwickeln sich meist erst nach Überstehen mehrerer Anfälle. Die agglomerierenden und die komplementbindenden sind nicht miteinander identisch, ihr Auftreten geht auch nicht immer parallel. Die Komplementbindungsreaktion kann ebenso, wie die Agglomeration, als spezifisch gelten, wenn gewisse Vorsichtsmaßnahmen beim Vers. eingehalten werden. Nur der positive Ausfall ist diagnostisch

beweiskräftig. (Zentralblatt f. Barkter. u. Parasitenk. I. Abt. **78**. 18—37. 9/5. Hamburg-Barmbeck. Allgem. Krankenhaus. Bakteriolog.-serolog. Abt.) SPIEGEL.

Köhlisch, *Die Gefahr des Wohnungsstaubes für die Entstehung von Inhalationstuberkulose.* Obwohl die Möglichkeit einer Inhalationsinfektion durch Staub nicht völlig bestritten werden kann, zeigten doch die angestellten Tierverss., die sämtlich ergebnislos verliefen, daß man die Bedeutung des Staubes für die Inhalationstuberkulose geringer bewerten muß, als man es bisher getan hat. Tröpfcheninfektion und Kontaktinfektion sind die häufigsten und wichtigsten Übertragungsarten der Tuberkulose; Einatmung von trockenem Staub spielt unter den üblichen Wohnungsverhältnissen nur eine sehr untergeordnete Rolle. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **81**. 203—7. 14/6. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

G. **Stalling**, *Milzschwellung, Diazo- und Urochromogenreaktion.* Bei über 200 Unterss. wurde gefunden, daß der Ausfall der Diazo- und der Urochromogenreaktion stets an das Vorhandensein oder Fehlen der Milzschwellung gebunden war. Bei bestehender deutlicher Milzschwellung fielen die beiden Rkk. stets positiv aus. Mit dem Verschwinden des Milztumors verschwanden auch die positiven Rkk. Die Urochromogenreaktion war häufig früher positiv als die Diazoreaktion. Es bestehen demnach zwischen den beiden Rkk. einerseits und der Milzschwellung andererseits enge Wechselbeziehungen. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 661—62. 1/6. Oldenburg i. Gr.) BORINSKI.

Paul Habetin, *Komplementbindung bei Variola.* Das Serum von Blatternkranken zeigt bei Verwendung von Extrakten aus Blatternborken als Antigen Hemmung der Hämolyse. Die komplementbindenden Antikörper sind im Anfangsstadium der Krankheit nur in geringer Menge vorhanden und treten erst im Verlauf der Krankheit in stärkerem Maße auf. Gegen das letale Ende der Krankheit scheint der Antikörpergehalt des Serums abzunehmen. Auch nach Vaccination lassen sich komplementbindende Antikörper nachweisen jedoch erst Wochen nach der Vaccination. Es scheint ihnen ein Einfluß auf die Entstehung der Revaccinationsformen zuzukommen. Die diagnostische Verwertung der Rk. wird einerseits durch das relativ späte Auftreten genügender Antikörpermengen, andererseits durch das Auftreten von Komplementbindung auch nach Vaccination eingeschränkt. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 680—84. 1/6. Inst. f. allgem. u. experim. Pathologie d. K. K. Univ. in Wien u. Infektionsabteil. d. allgem. öffentl. Krankenh. in Wien-Neustadt.) BORINSKI.

Eugen Csernel, Alexander Furka, Sigmund Gerlóczy und **Karl Kaiser**, *Über die Vaccinetherapie der Variola.* Es wurde versucht, bei Variolakranken durch subcutane und intravenöse Vaccineinjektionen einen therapeutischen Erfolg zu erzielen. Da die mit Glycerin gemengte, zur JENNERschen Impfung gebrauchte Kalbslymphe immer Kokken enthält, wurde folgendermaßen verfahren: Die Kalkslymphe wurde in einem Mörser zermahlen und mit physiologischer NaCl-Lsg. 1 : 5 verdünnt und durch Gaze filtriert. Zu dem trüben Filtrat wurde so viel einer 5%ig. Carbollsg. zugesetzt, daß dasselbe 1% Carbol enthielt. Darauf wurde die Vaccine 24 Stdn. an einem kühlen Ort aufbewahrt und dann durch Ausstrichkulturen auf Agar auf das Vorhandensein von Kokken geprüft. Später wurde die Vaccine mit NaCl-Lsg. auf das Doppelte verdünnt. — Die auf diese Art bereitete Vaccine verursachte bei Variolakranken keinerlei Unannehmlichkeiten. Es zeigten sich weder lokale, noch allgemeine Rkk. Die Impfung verkürzt den Ablauf der Variola. Bei stark verfallenen Kranken, bei denen die Vaccinewrkg. infolge Zeit-

mangels sich nicht entwickeln kann, ist die Impfung erfolglos aber auch ohne schädlichen Einfluß. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 678—80. 1/6. Budapest. Zentralunters.-Station d. K. ungar. Ministeriums d. Innern u. aus d. hauptstädt. St. Gellértspital.) BORINSKI.

Bodo Spiethoff, *Optochin bei Hauterkrankungen.* Optochin hat sich bei Behandlung gewisser Hauterkrankungen, die schon früher mit Chinin behandelt zu werden pflegten (Pemphigus vulg. und Dermatitis herpet. Dühring), gut bewährt. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 624—26. 5/6. Jena. Hautklinik.) BORINSKI.

Müller, *Karrageengallerte als Massiermittel.* Pflanzenschleim ist schlüpfriger als irgend ein Fett, ist reinlich, verursacht keine Hautreizungen und eignet sich aus diesen Gründen sehr gut als Massiermittel. Vf. empfiehlt eine Karrageengallerte, die durch Kochen aus 50 g Karrageen mit $1^1/_4$ l W. hergestellt wird. An Stelle von Karrageen können auch Quittensamen verwendet werden. (Münch. med. Wchschr. **63**. 851. 6/6. M.-Gladbach.) BORINSKI.

Ernst Gelinsky, *Erysipelheilung durch Jodtinkturanstrich.* Anstrich mit 10%ig. Jodtinktur stellt ein sofort und sicher wirkendes Heilmittel des Erysipels dar. (Münch. med. Wchschr. **63**. 882—84. 13/6.) BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

R. Lüders, *Der Arzneimittelverkehr im Kriegsjahr 1915 unter besonderer Berücksichtigung der Neuheiten dieses Jahres.* Nach einigen einleitenden Bemerkungen über den Umsatz und die Preisbildung auf dem Arzneimittelmarkte, über den Einfluß des Weltkrieges auf den letzteren und die führende Stellung der deutschen Industrie auf dem Gebiete der Arzneimittelsynthese, bespricht Vf. die im Jahre 1915 neuerschienenen Arzneimittel. Im C. sind von diesen die folgenden noch nicht a. a. O. erwähnt. *Venarsen* und *Ludyl* sind Salvarsanersatzpräparate des feindlichen Auslandes, in denen aber kein reines Diaminoarsenobenzol vorliegt. — *Argulan*, ein Präparat des sächsischen Seruminstituts in Dresden, ist Dimethylphenylpyrazolonsulfaminquecksilber. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **26**. 119—38. [9/3.*].) DÜSTERBEHN.

Piorkowski, *Die Ausnutzung der Algen und Flechten als Hilfs- und Ersatzmittel für pharmazeutische Zwecke.* Es wird auf die Brauchbarkeit der Algen und Flechten (Carrageen, isländisches Moos usw.) als Ersatz-, bezw. Streckungsmittel für Salbengrundlagen, Hautcreme, Glycerin, Seife und Fett, sowie auf deren Verwendbarkeit für die Darst. von Ölemulsionen, zur Entbitterung, bezw. Geschmacklosmachung von bitteren Drogen, insbesondere Abführmitteln, und auf ihre Eigenschaft, als Bakteriennährboden zu dienen, hingewiesen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **26**. 192—98. [13/4.*] Berlin.) DÜSTERBEHN.

Hanus Januschke, *Beiträge zur klinischen Pharmakologie.* Bei der Bekämpfung besonders starker Schmerzen mit Schmerznarkoticis sind zwei verschiedene Richtlinien zu berücksichtigen: 1. Die Steigerung der zugeführten Arzneimenge durch Vermehrung eines bestimmten Analgeticums oder Kombination verschiedener. — 2. Die Dauer des Arzneistromes im Blute. Das Prinzip gilt auch für andere Reizvorgänge. Ein lang andauernder Arzneistrom von geringer Konzentration kann unter Umständen mehr leisten als ein kurzdauernder oder unterbrochener, hoch konz. Strom. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 581—83. 11/5. Klosterneuburg. K. K. Reservespital.) BORINSKI.

H. Floer, *Ein schmerzstillendes Gurgel- und Mundwasser.* Bericht über günstige Erfolge mit *Subcutinmundwasser*, einer 2%igen Lsg. von paraphenolsaurem Anästhesin. (Dtsch. med. Wchschr. **42**. 701. 8/6. Essen.) BORINSKI.

E. Impens, *Über Candiolin.* Candiolin ist das Calciumsalz eines Kohlenhydratphosphorsäureesters, der aus Glucose und Natriumphosphat bei der Gärung der Bierhefe unter bestimmten Bedingungen entsteht. Eine bestimmte Strukturformel konnte nicht festgestellt werden. Der Gehalt an Phosphorsäure beträgt ca. 10%, derjenige an Ca ca. 13%. Das Präparat ist in W. wl., dagegen ll. in Magensalzsäure. Es soll an Stelle der anorganischen Phosphorsäure- und Unterphosphorigsäuresalze oder der Glycerophosphate zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden. Klinische Verss. haben den Wert des Candiolins als Kräftigungsmittel bei der Behandlung bestimmter Kinderkrankheiten, u. a. der Rachitis, bestätigt. (Dtsch. med. Wchschr. **42**. 697—98. 8/6. Elberfeld.) BORINSKI.

Arnold Holste, *Der Baldrian und seine Präparate.* Besprechung der Verwendungsmöglichkeiten der Baldrianpräparate und Zusammenstellung der verschiedenen synthetischen und galenischen Prodd., welche in Deutschland hergestellt werden. (Dtsch. med. Wchschr. **42**. 599—601. 18/5. Jena. Pharmakolog. Inst. der Univ.) BORINSKI.

Nathan Rosenbaum, *Erfahrungen über die Morphinersatzpräparate Dihydromorphin und Diacetyldihydromorphin (Paralaudin).* Das salzsaure Dihydromorphin ist bei subcutaner Verwendung ein vollwertiger Ersatz für Morphin, dem es durch anscheinend ausbleibende Gewöhnung überlegen ist. Die Dosis von 0,015 g entspricht ungefähr der von 0,01 g salzsaurem Morphin. In dieser Menge wird es meist gut vertragen. — Paralaudin eignet sich für subcutanen wie innerlichen Gebrauch. Auch hier scheint keine Gewöhnung einzutreten. In der Wrkg. bleibt es hinter Morphin u. dem Dihydromorphin zurück. Die Dosierung für subcutanen Gebrauch entspricht der des Morphins. Es eignet sich hauptsächlich für leichte Fälle. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 590—91. 29/5. Berlin. I. Innere Abt. des städt. Krankenhauses im Friedrichshain.) BORINSKI.

Edmund Saalfeld, *Über Glycerinersatz.* Das von NEUFELD hergestellte *Perkaglycerin* läßt sich mit gewissen Einschränkungen auch zur Herst. eines Ersatzes von Salbengrundlagen verwenden. (Münch. med. Wchschr. **63**. 810. 30/5. Berlin. EDMUND SAALFELDS Ambulatorium f. Hautkrankheiten.) BORINSKI.

Kurt Lewinsohn, *Glycerinersatz.* Vf. führt zwei Fälle aus der pharmazeutischen Praxis an, in denen das von NEUBERG hergestellte *Perkaglycerin* als Ersatz für Glycerin versagte. (Pharmaz. Ztg. **61**. 394. 17/6. Berlin.) BORINSKI.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Balzac, *Krystallographische Notizen über den Piemontit von St. Marcel (Valle d'Aosta).* Das Mineral ist interessant wegen der Substitution von dreiwertigem Mn durch Fe und Al. Leider erlauben die Krystalle infolge der Streifung ihrer Flächen nicht hinreichend viele Messungen, so daß nur Näherungswerte für die im Vergleich zum Epidot wenigen Formen gefunden werden können. Neue rotbraune Krystalle lieferten acht bisher unbekannte Formen (siehe das Original), welche am Epidot auftreten. Als Konstante werden gegeben: 1,55929 : 1 : 1,77753,

$\beta = 115^0\ 21'$. Entgegen der Erwartung von LASPEYRES zeigt sich, daß die Substitution des Mn durch Fe und Al eine Verkleinerung der Verhältnisse a : b und b : c und eine unbedeutende Verkleinerung des Winkels β zur Folge hat. Diese Abnahmen erfolgen gleichmäßig vom Klinozoisit zum Epidot und zum Piemontit. Eine Winkeltabelle ist beigegeben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 587—92. [16/4.*].) ETZOLD.

Ernesto Manasse, *Ilvait und andere Mineralien von Perda Niedda in der Oriddese (Sardinien)*. Granit hat cambrische Kalksteine umgewandelt und auch die für die Entstehung der Eisenerzlagerstätten erforderlichen Lsgg. gebracht. Unter den Kontaktmineralien fällt der für Sardinien neue *Ilvait* auf. Derselbe bildet kompakte oder faserig-strahlige MM., kommt aber auch in nicht selten parallel gestellten Säulen vor, welche plumper sind, als die von Elba (Atti Soc. Tosc. di Sc. nat. Memorie **28**. 118; C. **1916**. I. 523). Härte 6, D. 3,95. Das Mineral enthält MnO (MnO : FeO = 1 : 4,22), aus Analyse 1 wird die Formel $Ca(Fe^{II},Mn^{II})_2(Fe^{III}OH)[SiO_4]_2$ hergeleitet. — Der sehr häufige *Granat* reichert sich in bis 2 m starken Bänken an, besitzt tiefgrüne, selten kolophon- oder idokrasartige Farbe, seine Krystalle ({110}, {211}) haben Härte 6—7 und D. 3,83. Es ist ein Eisenkalkgranat, die Analyse der grünen Varietät lieferte die Zahlen unter 2., entsprechend der Formel $Ca_3Fe_2^{III}[SiO_4]_3$. — Der den Granat begleitende, faserig-strahlige, weiße *Wollastonit* hat Härte 4—5, D. 2,86, Zus. 3 und Formel $Ca_3[SiO_3]_2$.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	H_2O	Summe
1.	29,37	0,67	19,47	27,74	6,48	13,25	0,51	2,66	100,15
2.	35,09	2,01	29,82	—	0,53	33,10	0,48	—	101,03
3.	50,49	Sp.	0,54	—	—	47,72	0,51	0,85	100,11.

(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **24**. II. 285—89. 10/10. 1915.) ETZOLD.

H. P. Cornelius, *Ein alpines Vorkommen von Sapphirin*. Im Val Codera der Albigna-Disgraziagruppe wurden Blöcke eines aus großen Granaten u. Orthoklasen mit einer Zwischenmasse von dunklem Biotit, Pyroxen, Cordierit u. himmelblauem Sapphirin bestehenden Gesteines entdeckt. Das letztere Mineral bildet Körnchen, bis 3 mm lange Leisten und aus kleinen Täfelchen bestehende zerfetzte Gebilde, besitzt starken Pleochroismus (schmutzig gelblichweiß, hellblau, schön himmelblau) und ähnelt dem Vorkommnis von Fiskernaes in Grönland. Häufig ist ein Sapphirinkorn von Cordierit, Sillimanit und wieder Sapphirin umwachsen. Bezüglich der Entstehung wird an Kontakt- oder Injektionsmetamorphose gedacht, zu einer Analyse reichte das Material nicht. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1916**. 265—69. 1/6. München.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

W. O. Robinson, *Vergleich der Methoden zur Bestimmung der Bodenphosphorsäure*. Vergleichende Unterss. berechtigen Vf. zu folgenden Schlüssen: Die Schmelzmethoden (WASHINGTONS und FISCHERS Methode) geben brauchbare Werte. Gleichzeitige Anwesenheit von Va-Verbb. wirkt störend, kann jedoch aufgehoben werden durch Fällung derselben bei niederer Temp. nach Reduktion mit $FeSO_4$. Wo- und Ti-Verbb. sind ohne Einfluß auf den Ausfall der Best. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 148—51. Februar 1916. [7/8. 1915]. Washington, D. C. Bureau of Soils.) GRIMME.

Robert M. Chapin, *Über neue Methoden zur Untersuchung von Schwefelkalkbrühen*. Zusammenfassende Besprechung der einschlägigen Methoden und ihre Be-

nutzung zur Wertbest. unter besonderer Berücksichtigung der Jodtitration gemäß den früheren Arbeiten des Vfs. (vergl. Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 625; Zentralblatt **1916**. I. 1041). (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 151—56. **Februar** 1916. [12/7. 1915]. Washington. Biochem. Abt. des Bureau of Animal Industry des U. S. Dept. of Agriculture.) GRIMME.

H. J. Hamburger, *Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung sehr geringer Kaliummengen.* Es hat sich herausgestellt, daß der kalibrierte Teil der früher (Biochem. Ztschr. **71**. 415; C. **1916**. I. 35) benutzten Zentrifugenröhrchen nicht, wie angegeben, 0,04 ccm, sondern $>$ 0,05 ccm entsprach. Bei richtig, auf 0,04 ccm, kalibrierten Röhrchen entspricht jeder Teilstrich nicht 0,0001 g K, sondern nur 0,000074059 g. Die Genauigkeit des Verfs. ist somit noch größer, als früher angenommen. Zur Vermeidung solcher Vorkommnisse wird empfohlen, den kalibrierten Teil mit Hg genau auszuwägen, oder die Röhrchen von J. J. BOOM in Utrecht zu beziehen. (Biochem. Ztschr. **74**. 414—15. 18/5. [22/3.] Groningen.) SPIEGEL.

E. Rupp, *Zur Bestimmung von Braunstein.* (Vgl. G. BRUHNS, Chem.-Ztg. **39**. 845; **40**. 45. 71; C. **1916**. I. 232. 525.) Die Best. des Braunsteins durch direkte Umsetzung mit salzsaurer KJ-Lsg. und Titration des freigemachten Jods durch Thiosulfat ist praktisch in der Regel nicht durchführbar, weil sie Abwesenheit von Fe erfordert, was selten zutrifft. Nachdem vom Vf. festgestellt worden war, daß die Rk.: $MnO_2 + 2HJ = MnO + 2J + H_2O$ in Ggw. von Phosphorsäure mindestens ebenso rasch wie in salzsaurer Lsg. verläuft, die bei gleichzeitiger Ggw. von Fe eintretende geringe Erhöhung der Werte durch einen Zusatz von sekundärem Natriumphosphat im Verhältnis von 3 g Phosphat auf 10 ccm Phosphorsäure und die dadurch hervorgerufene Verminderung der Säuremenge durch eine Erhöhung der Jodidkonzentration ausgeglichen werden kann, ergab sich für die Best. des Braunsteins folgende Arbeitsweise. Zu 0,2 g einer möglichst fein zerriebenen Durchschnittsprobe setzt man je 3 g KJ und Natriumphosphat und sodann je 10 g oder 10 ccm W. und 25%ig. Phosphorsäure, mischt etwa eine Minute lang, läßt dann unter zeitweiligem Umschütteln $^1/_2$—1 Stde. stehen, verdünnt mit 50 ccm W. und titriert mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. in Ggw. von Stärkelsg. 1 ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. = 4,35 mg MnO_2. (Arch. der Pharm. **254**. 135—37. 13/4. [18/1.] Königsberg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

J. F. Snell, *Die Analyse von Ahornprodukten. V. Beobachtungen am Ahornsirup, welche sich zum Nachweis von Verfälschungen eignen.* (IV. Mitteilung vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 301; C. **1914**. I. 1782). Zusammenstellung der wichtigsten Resultate eigener Unterss. und der reichhaltigen Literatur. Es lassen sich folgende Schlüsse ziehen: $AgNO_3$ gibt mit dem Sirup einen langsam ausfallenden, sich allmählich schwärzenden Nd., Mercuriacetat erzeugt einen lichtgelben Nd., A. fällt vor allem die Ca- und K-Salze. Für die Unters. ist von größter Wichtigkeit die Best. der canadischen Bleizahl, welche im Mittel 68,42 beträgt. Titration mit $^1/_{50}$-n. $AgNO_3$-Lsg. gibt keine brauchbaren Resultate, desgl. die Titration mit Uranylacetat. Zu empfehlen ist die Aschenanalyse und die Pb-Titration, welche in einer späteren Mitteilung näher beschrieben werden soll. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 144—48. Februar 1916. [20/8. 1915]. Quebec, Canada. MACDONALD-College.) GRIMME.

F. Boericke, *Zur Prüfung der aus dem Auslande eingehenden Kakaopulver auf Schalengehalt mittels mikroskopischen Vergleiches.* Ein Schalengehalt im Kakaopulver läßt sich nach den Erfahrungen des Vfs. u. Mk. am sichersten durch die

in der Fläche fünf- bis sechsseitigen Steinzellen, die gelblich glänzende, stark verdickte Zellwände aufweisen und einen braunrötlich schillernden Hohlraum umfassen, nachweisen. Man übergießt 0,1 g des fraglichen Kakaopulvers mit 100 ccm Ä., schüttelt wiederholt durch, läßt 5—6 Stdn. absetzen, hebert den Ä. ab, trocknet das zurückbleibende Pulver durch einen Luftstrom, gibt 15 ccm Javellewasser hinzu, schüttelt mehrfach durch, füllt nach erfolgter Klärung mit W. auf 100 ccm und läßt absetzen. Die über dem weißen Nd. stehende, fast klare Fl. wird abgehebert, der Rückstand in ein kleines Glasstöpselglas übergespült und mit W. auf 10 ccm aufgefüllt. Man saugt die durchgeschüttelte Fl. in ein enges, für diesen Zweck besonders hergerichtetes Röhrchen (1 ccm — 25 Tropfen) und läßt sofort je einen Tropfen, etwa den 2., 10. und 18., auf je einen Objektträger fallen, während man die dazwischen abtropfenden Tropfen in das Glas zurückfließen läßt. Nach dem Eintrocknen der Tropfen untersucht man die Präparate u. Mk. auf die Ggw. von Steinzellen. Verbürgt technisch reines Kakaopulver liefert Präparate, die nicht mehr als ein Steinzellengebilde pro Tropfen enthalten. Der Befund von 6—9 derartigen Gebilden in 3 Tropfen deutet auf nicht besonders sorgfältige Trennung von Schalen und Bohnen hin, während ein Befund von mehr als 15 Steinzellengebilden in den 3 Tropfen beweist, daß eine absichtliche Verfälschung mit Schalen vorliegt. — Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Pharm. Zentralhalle **57**. 283—88. 27/4. Dresden.) DÜSTERBEHN.

Hugh Maclean, *Glykolyse in diabetischem Blute nebst einer Methode zur Bestimmung von Blutzucker.* Die strittige Frage, ob im Diabetikerblute die glykolytische Kraft herabgesetzt ist, konnte mit Hilfe eines exakten Verf. der Zuckerbest. verneint werden. Das Verf. beruht, wie BANGS Mikromethode, auf dem Verbrauch von J durch Cu_2O; dieses wird aber nicht in Lsg., sondern nur suspendiert gehalten, wodurch der Einfluß der Luft wegfällt. Zu diesem Zwecke wird die alkal. Cu-Lsg. mit KJ und KJO_3 zubereitet und nach dem Kochen (10 Minuten unter Rückflußkühlung) mit der durch dialysiertes Eisen in Ggw. von H_3PO_4 enteiweißten Lsg. von 1 ccm Blut gut gekühlt, mit HCl angesäuert und mit $Na_2S_2O_3$ unter Zusatz von Stärke titriert. (Journ. of Physiol. **50**. 168—82. 29/2. St. THOMAS' Hospital. Department of Chemical Pathology.) SPIEGEL.

K. L. Gad-Andresen, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Kohlenoxyd im Blut.* Sowohl die Carminmethode von HALDANE, als die spektrometrische von HARTRIDGE beruhen auf subjektiven Wahrnehmungen. Zu einem objektiven Verf. eignet sich das von BARCROFT angegebene zur Best. der O-Kapazität des Blutes (Journ. of Physiol. **37**. 12; C. **1908**. II. 830. Vgl. a. BARCROFT u. BURN. Journ. of Physiol. **45**. 493; C. **1913**. I. 1440), da durch $K_3Fe(CN)_6$ mit dem O_2 auch das CO aus dem Blute ausgetrieben wird. Das entwickelte CO wird mittels eines elektrisch geheizten Drahtes verbrannt, und die CO_2 durch einen in den Stopfen des App. verbrachten, mit 5%ig. NaOH befeuchteten Papierstreifen absorbiert. Zum Lackfarbigmachen des Blutes dient statt der BARCROFTschen NH_3-Lsg. 0,05%ig. NaOH mit einem kleinen Zusatz von Saponin. Der Durchschnittswert für alle Ergebnisse liegt etwa $^1/_2$% zu hoch, wohl daher, daß bei dem langwierigen Austreiben des CO das Blut Gelegenheit erhält, etwas O_2 zu absorbieren. Der zufällige Analysenfehler beträgt ungefähr $\pm$ 1%. (Biochem. Ztschr. **74**. 357—70. 18/5. [11/3.] Kopenhagen. Tierphysiolog. Lab. der Univ.) SPIEGEL.

G. Frerichs und **E. Mannheim**, *Zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers im Harn.* Vff. bezeichnen die Angabe von RUOSS (Ztschr. f. anal. Ch. **55**. 1; C. **1916**. I. 529), wonach man nach dem Verf. von RUPP und LEHMANN

(Apoth.-Ztg. **24**. 73; C. **1909**. I. 876 und Arch. der Pharm. **247**. 516; C. **1910**. I. 303) zu hohe Werte erhalte, als unzutreffend. Im Gegensatz zu RUOSS haben Vff. gefunden, daß die aus dem Zucker durch die Einw. der alkal. Kupferlsg. entstehenden Stoffe kein Jod binden oder reduzieren, und daß das Verf. von RUPP und LEHMANN an sich durchaus fehlerfrei ist. Das letztere Verf. ist wegen seiner Einfachheit dem SOXHLETschen bei weitem vorzuziehen, nur bedarf die Tabelle von RUPP und LEHMANN, die nach der bekannten ALLIHNschen Tabelle aufgestellt ist, einer kleinen Richtigstellung. Ausführung und Berechnung lassen sich außerdem noch etwas vereinfachen.

Bei der Aufstellung ihrer Tabelle haben RUPP und LEHMANN nicht beachtet, daß sie 15 ccm Kupfersulfatlsg. verwenden lassen, daß ALLIHN aber seine Tabelle unter Verwendung von 30 ccm der gleichen Kupfersulfatlsg. berechnet hat. 100 mg Cu entsprechen nur dann 50,9 mg Traubenzucker, wenn 30 ccm Kupfersulfatlsg. und die von ALLIHN vorgeschriebene Verdünnung angewandt werden, nicht aber bei Anwendung der halben Menge Kupfersulfatlsg. RUPP und LEHMANN hätten die Zahl der ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. verdoppeln, dann die Kupfermenge berechnen und die nach der ALLIHNschen Tabelle gefundene Traubenzuckermenge halbieren müssen. Die Abweichungen, welche die Tabelle von RUPP und LEHMANN gegenüber den richtig berechneten Werten zeigt, sind nicht sehr groß, betragen aber immerhin in einigen Fällen $^1/_{30}$—$^1/_{20}$ der gefundenen Traubenzuckermenge. Sie sind bei kleineren Zuckermengen nur gering, nehmen aber bei steigender Zuckermenge bis zu dem erwähnten Höchstmaß zu.

Man müßte also die Tabelle von RUPP und LEHMANN durch die richtig berechnete ersetzen, kann aber eine Tabelle ganz entbehren, wenn man mit einem Mittelwert rechnet. Nimmt man den Mittelwert: 1 ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. = 3,33 mg Traubenzucker, so beträgt der Fehler der Berechnung im ungünstigsten Falle nur $^1/_{30}$ der Traubenzuckermenge. Durch Anwendung einer bestimmten Harnverdünnung lassen sich die Fehler noch verkleinern. Bei Anwendung des obigen Mittelwertes von 3,33 mg Traubenzucker und Verwendung von 3,33 ccm Harn (= 10 ccm des mit 2 Vol. W. verd. Harns) auf 15 ccm Kupfersulfatlsg. (FEHLING I.) ist der Prozentgehalt an Traubenzucker fast vollkommen genau gleich dem zehnten Teil der Zahl der ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg., die sich als Unterschied zwischen der Einstellung von 15 ccm Kupfersulfatlsg. und dem Verbrauch für das überschüssige Cuprisulfat ergibt. Der zehnte Teil der ccm Thiosulfatlsg. ergibt bis zu etwa 2,3% Zuckergehalt etwas zu hohe, dann richtige und zum Schluß etwas zu niedrige Werte. Die Fehler, die man bei einfacher Annahme des zehnten Teiles der ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. macht, liegen alle in der zweiten Dezimale, kommen also kaum in Betracht. Findet man unter 1% Traubenzucker, also unter 10 ccm Thiosulfat, so empfiehlt es sich, 10 ccm, und unter 0,5%, 20 ccm unverd. Harn zu verwenden; die dann gefundenen Werte sind durch 3, bezw. 6 zu dividieren. Findet man über 3,5% Zucker, so ist die Best. mit der halben Harnmenge zu wiederholen, und der gefundene Wert zu verdoppeln.

Die Ausführung der Best. geschieht nun in folgender Weise. I. Einstellung der Kupfersulfatlösung. Man kocht ein Gemisch von 15 ccm Kupfersulfatlsg., 15 ccm alkal. Tartratlsg. und 50 ccm W. etwa 2 Minuten lang, kühlt ab, setzt 2,5 g KJ, 25 ccm verd. H_2SO_4 (1 + 5), 50 ccm W. und 10 ccm Stärkelsg. hinzu und titriert mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. Die Kupfersulfatlsg. ist unbegrenzt haltbar. Nur wenn die alkal. Tartratlsg. älter als $^1/_2$ Jahr wird, ist eine Wiederholung der Einstellung notwendig. Man kann aber auch jedesmal frische Tartratlsg. nehmen, indem man anstatt der 15 ccm Lsg. 5 g Kaliumnatriumtartrat, 9 ccm 15%ig. Natronlauge und 5 ccm W. nimmt. — II. Best. des Traubenzuckers im Harn. Man verd. zunächst 10 ccm Harn mit 20 ccm W., erhitzt dann ein Gemisch von

15 ccm Kupfersulfatlsg., 15 ccm alkal. Tartratlsg. und 35 ccm W. oder ein Gemisch von 15 ccm Kupfersulfatlsg., 5 g Kaliumnatriumtartrat, 9 ccm 15%ig. Natronlauge und 40 ccm W. zum Sieden, läßt 10 ccm verd. Harn zufließen, erhitzt von neuem, erhält die Fl. etwa 2 Minuten im Sieden, kühlt ab, setzt 2,5 g KJ, 25 ccm verd. H_2SO_4, 50 ccm W. und 10 ccm Stärkelsg. zu und titriert mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. Liegt der gefundene Zuckergehalt unter 1%, bezw. über 3,5%, so wiederholt man die Best. in der oben angegebenen Weise mit 10 oder 20 ccm unverd. Harn, bezw. mit 5 ccm verd. Harn. Wenn man mit 10 oder 20 unverd. Harn arbeitet, so ist die im Harn enthaltene geringe Menge an Jod reduzierenden Substanzen zu berücksichtigen, indem man die gleiche Menge Harn mit 2—3 ccm verd. H_2SO_4 und 5 ccm Stärkelsg. versetzt, mit $^1/_{10}$-n. Jodlsg. titriert und die verbrauchte Anzahl ccm Jodlsg. von der bei der Best. erhaltenen Thiosulfatzahl in Abzug bringt. — Eine richtig gestellte Tabelle bildet den Schluß der Arbeit. (Arch. der Pharm. **254**. 138—48. 13/4. [8/2.].) DÜSTERBEHN.

A. G. Woodman, R. T. Gookin und **L. J. Heath**, *Die nephelometrische Bestimmung geringer Mengen ätherischer Öle.* Wird W. zur alkoh. Lsg. bestimmter ätherischer Öle zugegeben, so fällt das Öl in Form einer weißen Emulsion aus, welche im reflektierten Lichte sich als aus feinst verteilten Öltröpfchen bestehend ausweist. Die Menge des Öles läßt sich aus der Stärke der Reflektion in einer bestimmten Schichthöhe bestimmen durch Vergleich mit einer Lsg. bekannter Stärke im Nephelometer (aptiertes DUBOSCQsches Colorimeter.) Die Konzentration ist umgekehrt proportional der Länge der reflektierenden Schicht. Die Vff. beweisen die Brauchbarkeit ihrer Methode an mehreren ätherischen Ölen, Vorbedingung ist die Entstehung einer Emulsion beim Mischen der alkoh. Lsg. mit W. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 128—31. Februar 1916. [27/7. 1915.] Boston, Massachusetts. Technolog. Inst.) GRIMME.

Pontio, *Die Identifizierung der Gewebe. Die Darstellung der Fasern und ihre anatomische Untersuchung.* (Moniteur scient. [5] **6**. I. 77—79. April. — C. **1916**. I. 1201.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

S. B. Applebaum, *Mangan in Grundwasser und seine Entfernung.* Zusammenstellung der wichtigsten Methoden nach der Literatur. In Frage kommen vor allem Lüftung und Filtration, CaO-Zusatz, Permanganatzusatz, Ozonisierung oder Elektrolyse und Filtration durch Mn-Permutit. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 160—63. Februar 1916. [10/6. 1915.] New York City.) GRIMME.

Charles Baskerville, *Reinigung vegetabilischer Öle.* Die übliche Erhitzung des mit überschüssiger Lauge behandelten Öles bis zum „Brechen" nebst nachfolgendem Absitzen bedingt große Verluste, welche sich nach Verss. des Vfs. dadurch vermeiden lassen, daß die kolloidalen Verunreinigungen zunächst mit 1%-ig. NaCl-Lsg. ausgesalzen werden, dann wird mit Alkali in geringem Überschuß neutralisiert unter beständigem Rühren und Erwärmung auf 45—65° in Ggw. von 2% angeschlämmter Cellulose, worauf sofort filtriert wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 118—21. Februar. New York. College of the City.) GRIMME.

Arthur D. Little, *Die Nutzbarmachung von Holzabfällen.* Winke zur Nutzbarmachung der bei der Herst. von Bauholz entstehenden Holzabfälle durch Verar-

beitung auf Harz, Brennöle und Terpentinöl. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 102—5. Februar. [12/1.] Baltimore.) GRIMME.

Harper F. Zoller, *Kaligewinnung aus Holzschliff.* Bericht über ein Verf. zur Verarbeitung von Holzschliffasche auf K_2O. Laboratoriumsverss. ergaben bei der Douglasfichte einen Gehalt von 13,87—21,30 lbs K_2O in 1 Tonne Asche, bei der Zeder 5,99 lbs. Beigegeben sind Rentabilitätsberechnungen, woraus sich ergibt, daß bei der Douglasfichte das Verf. lohnend ist, und dadurch der durch den Krieg bedingte Kalihunger einigermaßen behoben werden kann. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 105—8. Februar 1916. [27/12. 1915.] Tacoma, Washington. Chem. Lab. des College of Puget Sound.) GRIMME.

E. Monaco, *Bessere Ausnutzung der Kohle.* Winke zur intensiven Kohlenausnutzung mit besonderer Berücksichtigung der Kokerei und ihrer Nebenprodd. wie $(NH_4)_2SO_4$, Bzl. und Teer. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 165—71. [Januar.] Florenz.) GRIMME.

L. Reutter, *Die Bernsteine der Pfahlbauten.* Vf. hat zunächst eine Reihe von Rkk. ermittelt, durch welche baltischer und italienischer Bernstein voneinander unterschieden werden können, und sodann die im Schweizer Nationalmuseum enthaltenen Bernsteinfunde der Pfahlbauten untersucht. Es konnte ohne weiteres festgestellt werden, daß es sich hier um italienischen Bernstein handelt, während die im Museum der Altertumsgesellschaft Prussia enthaltenen Funde baltischen Ursprungs sind. — Der italienische Bernstein enthält zwischen 1 und 16%, der baltische zwischen 65 u. 80% Bernsteinsäure. Bei der Behandlung mit Ä. und A. hinterlassen die italienischen Bernsteine einen in der Hauptsache amorphen, die baltischen einen krystallinischen Rückstand. Die äth. und alkoh. Lsgg. der italienischen Bernsteine färben sich auf Zusatz von rauchender HNO_3 in der sauren Schicht grün, unter Entw. nitroser Dämpfe, aber ohne B. kleiner, weißer, krystallinischer Ndd. vom F. 180—185°, wie dies bei den baltischen Bernsteinen der Fall ist, deren äth. und alkoh. Lsgg. bei der Behandlung mit HNO_3 nur wenig nitrose Dämpfe entwickeln und keine Grünfärbung in der Säureschicht geben. Die in Ä. und A. unl. Rückstände der italienischen Bernsteine geben bei der Behandlung mit Ätzkali braune Lsgg., während die Rückstände der baltischen Bernsteine gelbe Lsgg. liefern. Diese alkal. Lsgg. geben mit H_2SO_4 bei italienischen Bernsteinen einen bräunlichgelben, größtenteils in Ä. l., aus Harzsäuren und Spuren von Bernsteinsäure bestehenden Nd., während die von den baltischen Bernsteinen herrührenden alkal. Lsgg. beim Ansäuern einen weißen, krystallinischen, in A. nahezu unl., in sd. W. ll., aus Bernsteinsäure bestehenden Nd. geben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 421—23. [20/3.*].) DÜSTERBEHN.

L. Reutter, *Analyse einer römischen Pomade.* Der Inhalt einer bei Lugano aufgefundenen römischen Amphora bestand aus einem Gemisch von Bienenwachs und Fett, dem ein mit Wein bereiteter Auszug von Styrax und Terpentin, sowie Henna zugesetzt worden waren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 470—71. [27/3.*].) DÜSTERBEHN.

Patente.

Kl. 12q. Nr. 292961 vom 4/9. 1913. [30/6. 1916].

Hugo Kruft, Cöln a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Jodeisenlecithin*, darin bestehend, daß man gesättigte alkoh. Lsgg. von *Lecithin* mit alkoh. Lsgg. be-

rechneter Mengen von *Eisenchlorid* und *Jod* in der Wärme, vorzugsweise bei 60°, behandelt. Das *Jodeisenlecithin*, mit einem Gehalt von 1,85% P, 9,44% J, 2,08% N und 7,84% Fe ist von zäher, wachsartiger Beschaffenheit und rotbrauner Farbe, unl. in W., Ä. und verd. S., im Gegensatz zu gewöhnlichem Lecithin auch unl. in A. Die Verb. findet therapeutische Verwendung.

Kl. 22g. Nr. 292287 vom 29/6. 1915. [3/6. 1916].

Ernst Forstner, München, *Wetterfeste Anstrichmasse*, bestehend aus einem überwiegenden Teil von langsam bindendem Zement u. geringen Teilen von Teer, Carbolineum oder sonstigen Ölen und W.

Kl. 38h. Nr. 292305 vom 4/7. 1911. [3/6. 1916].

Grünzweig & Hartmann, G. m. b. H., Ludwigshafen a./Rh., *Verfahren zur Behandlung von Kork zum Zwecke der Ausdehnung desselben in wasserfreier Atmosphäre.* Der auf über 100° zu erhitzende Kork wird vorher mit W. angefeuchtet.

Kl. 40a. Nr. 292470 vom 17/4. 1913. [9/6. 1916].

(Die Priorität der amerikan. Anmeldung vom 17/4. 1912 ist anerkannt.)

The Titanium Alloy Manufacturing Company, New York, *Verfahren zur Herstellung einer titanhaltigen Verbindung oder Zuschlagsmasse für die Reinigung von Metallen.* Es werden Metall, Titanoxyd und so viel Kohlenstoff, als nicht nur zur Reduzierung der vorhandenen Oxyde erforderlich ist, sondern in genügender Menge, um möglichst viel *Titancarbid* in dem Endprod. zu bilden, derart, daß noch freier Kohlenstoff zurückbleibt, zunächst zusammen so weit erhitzt, daß ein Bad von geschm. Metall gebildet wird, in dem sich das Titanoxyd und der Kohlenstoff im Überschuß befinden. Darauf wird die Temp. noch weiter erhöht, aber nicht mehr, als zur Reduktion des Titanoxyds genügt, u. diese Temp. wird nur so lange aufrechterhalten, um in dem Bad die B. von möglichst viel Titancarbid zu befördern. Hierauf wird die Temp. so rasch erniedrigt, daß das Endprod., welches das Reinigungsmittel bildet, eine größere Menge Titancarbid als irgendeine andere Titanverb. oder elementares Titan enthält. Das Metallbad zur Herst. dieses neuen Reinigungsmittels wird vorzugsweise aus dem zu reinigenden Metall bereitet. Das Endprod. oder das Reinigungsmittel besteht aus einem homogenen Gemisch aus Metall, beispielsweise Eisen u. Titan, dessen größter Teil in der Form von Titancarbid in sehr fein zerteiltem Zustand in dem Gemisch enthalten ist.

Kl. 45i. Nr. 292270 vom 21/10. 1915. [3/6. 1916].

Albert Weyerstall, Wiesdorf a. Rh., *Ungeziefervertilgungsmittel*, bestehend aus vergiftetem Spitzsamen (Kanariensamen) mit oder ohne Zusatz von Reizmitteln.

Kl. 49f. Nr. 292344 vom 9/7. 1914. [3/6. 1916].

Richard Leiser, Wien, *Lötmittel zum Weichlöten*, gekennzeichnet durch die Verwendung von Ammoniumcitrat als hauptsächlich wirksamen Bestandteil.

Kl. 80b. Nr. 292334 vom 10/2. 1912. [9/6. 1916].

Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Berlin, *Verfahren, dichte und ihre Form behaltende Körper aus Stoffen mit praktisch zusammenfallendem Sinterungs- und Schmelzpunkt ohne fremde Bindemittel herzustellen*, dadurch gekennzeichnet, daß man in kolloider Form fraktionierten Ausgangsstoff verwendet und bei einer unterhalb des F. liegenden Temp. sinterbrennt. Man erreicht die Fraktionierung durch Wahl der Absetzdauer der Suspension oder bei gleicher Absetzdauer durch Zusatz mehr oder minder aktiver Elektrolyte zu der Suspension.

Schluß der Redaktion: den 10. Juli 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band II. **Nr. 5.** **2. August.**

Apparate.

A. Vicario, *Neue Jodampulle für Einzelverbände.* Gewöhnliche Ampullen von etwa 2 ccm Rauminhalt werden in geeigneter Weise unter Druck mit einer Lsg. von 10 g Jod in 40 g Ä. u. Äthylchlorid ad 200 ccm gefüllt. Das eine Ende der Ampulle wird durch eine Capillare gebildet, die zugeschmolzen wird und einen Feilstrich erhält. Beim Abbrechen der Spitze entleert sich die Ampulle von selbst in der gewünschten Richtung. Nicht zu unterschätzen ist die schmerzbetäubende Wrkg. des Äthylchlorids. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 49—51. 16/1.) DÜSTERB.

G. K. Foresman, *Eine einfache Natriumlampe zu polarimetrischen Arbeiten.* In einen einfachen Bunsenbrenner aptiert man mit Stativ und Klemme ein eingeschnittenes Asbestschiffchen, welches mit konz. NaCl-Lsg. gefüllt wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 165. Februar 1916. [30/12. 1915] Lafayette. Indiana. Chem. Lab. der Purdue Univ.) GRIMME.

Sigmund Fränkel, *Über einen Laboratoriumsvakuumtrockenschrank.* Nach den in der Großtechnik bekannten Prinzipien wurde ein für den Laboratoriumsbedarf ausreichender, wechselweise mit Dampf und h. W. heizbarer Trockenschrank für Vakuum von der Firma HERMANN STEINBUCH vorm. F. A. WOLFF & Söhne in Wien V ganz aus Kupfer gefertigt, der zur Trocknung von gegen O_2 empfindlichen Substanzen und Geweben dienen soll. Die Beschreibung ist durch mehrere Abbildungen ergänzt. (Biochem. Ztschr. **74**. 170—75. 29/4. [22/1.] Wien. Chem. Lab. d. K. K. österreich. Gesellsch. f. Erforschung u. Bekämpfung d. Krebskrankh.) SPIEGEL.

Jack J. Hinman, jr., *Eine Modifikation des Barnard-Bishopkühlers.* Die Einrichtung ergibt sich zwanglos aus der Abbildung des Originals. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 164. Februar 1916. [15/9. 1915.] Iowa City. Lab. des Gesundheitsdienstes der Iowa-Univ.) GRIMME.

W. Schneidt, *Ein Desinfektionsapparat für den Eisenbahnbetrieb, insbesondere für Desinfektion und Entlausung von Lazarettzügen.* Beschreibung eines App. um verlauste u. verseuchte Eisenbahnwagen u. die in diesen untergebrachten Gegenstände durch Formalinwasserdampf mit absoluter Sicherheit zu entkeimen, bezw. zu entlausen. Das Formalin-Wasserdampfgemisch strömt unter einem bestimmten Druck ein; die gleichzeitige Hitzewrkg. kann bis zu 80° gesteigert werden. Die nachfolgende Ammoniakdampfneutralisation erfolgt gleichfalls unter Druck. (Hygien. Rdsch. **26**. 309—20. 15/5.) BORINSKI.

Anorganische Chemie.

A. Smits und **S. C. Bokhorst**, *Das System Phosphor im Lichte der Allotropie.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetenschappen Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **1915**.

106; C. **1916**. I. 499.) Es wurde die Dampfdruckkurve des fl. weißen und des fl. violetten P bestimmt und gezeigt, daß diese zwei Kurven, welche nicht direkt aneinander anschließen, weil zwischen 360 und 550° eine Dampfdruckbest. infolge der großen Transformationsgeschwindigkeit nicht mehr möglich ist, zu einer und derselben Dampfdruckkurve gehören. Hieraus folgt, daß fl. weißer P unterkühlter fl. violetter P genannt werden kann. Es wurde eine Dampfdruckformel abgeleitet, welche mit genügender Genauigkeit die beobachteten Dampfdrucke wiedergibt. Bei Benutzung der kritischen Temp. 695° für fl. P berechnet sich mittels der gefundenen Dampfdruckformel der kritische Druck zu 82,2 Atmosphären. Aus diesen kritischen Größen erhält man die Größe des P-Moleküls im Dampf beim kritischen Punkt zu $P_{4,33}$. Es wurde auch die Dampfdruckkurve des festen violetten P bestimmt und festgestellt, daß sie in ihrem ganzen Umfange stabil ist. Hierbei stellte sich heraus, daß, wenn der violette P durch Extraktion mit CS_2 nicht vollkommen von weißem P gereinigt war, der Dampfdruck infolge von Anwesenheit des weißen P zu hoch gefunden wurde. Über 450° aber transformierten diese letzten Spuren weißen P sich mit merkbarer Geschwindigkeit, was ein Sinken des Drucks zur Folge hatte, und wobei die Dampfspannungskurve des violetten P wieder erreicht wurde. Es zeigte sich, daß Extraktion mit CS_2 nicht genügt, um Präparate mit gleichem Dampfdruck zu bekommen. Je höher die Herstellungstemp. war, und je länger die Erhitzung dauerte, um so mehr hatte sich die Substanz ihrem innerlichen Gleichgewicht genähert, und desto niedriger war der Dampfdruck. Eine Herstellungstemp. von etwa 550° erwies sich als eine genügend hohe, um innerhalb einiger Stdn. das innerliche Gleichgewicht praktisch zu erreichen. Es wurde somit bewiesen, daß der violette P keinen Umwandlungspunkt besitzt, und daß auch kein Grund vorhanden ist, roten P als eine metastabile Modifikation zu betrachten. Dieser Stoff befindet sich nämlich niemals im innerlichen Gleichgewicht. Wie von verschiedenen Seiten beobachtet wurde, ist er überhaupt keine einheitliche Substanz. Die einzige stabile feste Modifikation des P ist die violette oder metallische von HITTORF, deren Farbe jedoch von der Korngröße abhängig ist. Bei derselben Herstellungsweise wurde das eine Mal violetter, das andere Mal roter P erhalten, welche Präparate jedoch denselben Dampfdruck und dieselbe D. zeigten. Auf graphischem Wege wurde für die Lage des Tripelpunkts von violettem P 589,5° und 43,1 Atmosphären gefunden. Die Sublimationswärme des violetten P hängt nicht wesentlich von der Temp. ab. Für die molekulare Sublimationswärme wurde der abnorm hohe Wert 25 839 cal. gefunden. Dies steht in vollem Einklang mit der Theorie der Allotropie, weil die Verdampfung des violetten P mit einer starken chemischen Rk. verbunden sein muß. Für die Schmelzwärme wurde 15 618 cal. gefunden, welcher Wert ebenfalls beweist, daß, wie die Theorie verlangt, auch die Schmelzung des violetten P mit einer bedeutenden chemischen Umsetzung verbunden ist. Eine besondere Bestätigung der Theorie der Allotropie wurde darin gesehen, daß, wenn man violetten P rasch im Vakuum bei einer Temp. verdampfen läßt, bei der sich das innerliche Gleichgewicht nur langsam einstellt, ein Stoff mit abnorm niedrigem Dampfdruck erhalten wird. Es wurde eine Erklärung für die B. rotgefärbten Phosphors bei rascher Abkühlung von überhitztem P-Dampf gegeben. (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 249—312. 18/4. 1916. [6/10. 1915]. Amsterdam. Anorganisch-chemisches Lab. d. Univ.)

BYK.

J. Böeseken, L. W. Hansen und **S. H. Bertram**, *Einfluß einiger Hydroxylverbindungen auf die elektrische Leitfähigkeit der Borsäure.* (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**. 211; C. **1916**. I. 203.) Vff. untersuchten den Einfluß von *Benzoylcarbinol, p-Toluylcarbinol* und *p-Anisoylcarbinol* auf die *elektrische Leitfähigkeit der Borsäure;* die in verd. A. vorgenommenen Messungen ergaben, daß die 3 Carbinole nur einen schwachen Einfluß ausüben. — *p-Anisoylcarbinol*, erhalten durch Einw.

von Bromdampf auf Anisylmethylketon in Eg.; die essigsaure Lsg. des Bromids wurde mit CH_3COOK 3 Stdn. gekocht; das gebildete Acetat wurde mit verd. Soda zers.; weiße Blättchen, F. 100°. — *Brenztraubensäure*, $k^{25} = 0{,}32 \cdot 10^2$; sie beeinflußt in konz. Lsgg. die Leitfähigkeit der Borsäure sehr stark; diese Beeinflussung nimmt aber mit der Verdünnung ab und wird bei der Konzentration $^1/_{64}$ Mol. bereits negativ. — *Milchsäure*, $k^{25} = 0{,}000138$; sie erhöht ebenfalls die Leitfähigkeit der Borsäure, aber nicht in so hohem Maße wie Brenztraubensäure. Es wurde ferner der Einfluß von *Mandelsäure* auf die Leitfähigkeit der Borsäure untersucht. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**. 309—19. 1916. [24/12. 1915]. Organ.-chem. Lab. Techn. Hochschule Delft.) SCHÖNFELD.

W. Wien, *Die elektrodynamische Spaltung der Serienlinien des Wasserstoffs.* (Vgl. Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1914**. 70; C. **1914**. I. 844.) Um nicht nur eine Verbreiterung der Linien, sondern eine wirkliche Aufspaltung zu erhalten, mußte das Magnetfeld und die Dispersion des Spektrographen vergrößert werden. Dann läßt sich bei den Wasserstofflinien H_β und H_γ die Aufspaltung herbeiführen, die den von der Theorie geforderten Betrag zeigt. (Ann. der Physik [4] **49**. 842—50. 11/5. [Februar]. Würzburg.) BYK.

H. Lüssem, *Untersuchungen am Lithiumspektrum im elektrischen Felde.* Das Verhältnis der Intensitäten von Linien der Hauptserie, der ersten und zweiten Nebenserie ändert sich mit der Feldstärke nicht merklich. Die Polarisierung durch das elektrische Feld fehlt bei der Hauptserie, der ersten und der zweiten Nebenserie. Die Feinzerlegung der Linien λ 4603 und 4133 der ersten Nebenserie liefert eine erheblich größere Anzahl von elektrischen Komponenten, als die Grobzerlegung. Der Abstand der Komponenten ist für beide Linien bis auf einen konstanten Faktor dieselbe Funktion der elektrischen Feldstärke. Der Einfluß der Feldstärke auf das Intensitätsverhältnis der Komponenten in der ersten Nebenserie wird ermittelt. Die Linien der zweiten Nebenserie zeigen eine Verschiebung gegen Rot infolge des elektrischen Feldes, die dem allgemeinen Seriengesetz folgt, wonach die Änderung der Wellenlänge mit steigender Gliednummer zunimmt. Bei großer Dampfdichte tritt an Stelle der Verschiebung nach Rot eine bloße Verbreiterung. (Ann. der Physik [4] **49**. 865—80. 11/5. [7/4.]. Aachen. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

Prafulla Chandra Rây und **Rajendralal De**, *Molekularvolumina der Hyponitrite der Alkali- und Erdalkalimetalle.* Die untersuchten Hyponitrite wurden durch doppelte Umsetzung mit Natriumhyponitrit oder einem Erdalkalihyponitrit erhalten; bei der Darst. des Hg-Salzes arbeitet man in schwach essigsaurer Lsg. — $Na_2N_2O_2$, $D._4$ 2,466; $Ag_2N_2O_2$, $D._4$ 5,75; $Hg_2N_2O_2$, $D._4$ 7,33. Die Differenz der Molekularvolumina der Nitrite und Hyponitrite beträgt 20,1, die der Nitrite u. Nitrate 10,2 für O_2 und ist in beiden Fällen fast konstant; die große Differenz zwischen Nitriten und Hyponitriten spricht für die Diazokonstitution der letzteren. — CaN_2O_2, $D._4$ 2,527; $CaN_2O_2 + 4H_2O$, $D._4$ 1,834; SrN_2O_2, $D._4$ 2,683; $SrN_2O_2 + 5H_2O$, $D._4$ 2,173; BaN_2O_2, $D._4$ 3,891; $BaN_2O_2 + 4H_2O$, $D._4$ 2,742. Das Verhalten des Sr-Salzes ist abnorm, was sich auch an dem abweichenden Wassergehalt und der leichteren Abgabe des W. über H_2SO_4 zeigt. Im Ca- und Sr-Salz nimmt das Krystallwasser den gleichen Raum ein. Obwohl die einzelne Molekel W. im Ca-Salz den größten Raum einnimmt, verliert das Salz, verglichen mit dem Sr- und Ba-Salz, sein W. am wenigsten leicht. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zur Feststellung THORPEs (Journ. Chem. Soc. London **37**. 102), was sich wohl durch die Außerachtlassung der molekularen Zwischenräume erklärt. (Journ. Chem.

Soc. London **109**. 122—31. Febr. 1916. [3/12. 1915.] Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) FRANZ.

John Kerfoot Wood und **Vera Kathleen Black**, *Amphotere Metallhydroxyde.* Teil III. *Chromhydroxyd.* (Teil II: Journ. Chem. Soc. London **97**. 878; C. **1910**. II. 188.) Mit NH_3 gefälltes und ausgewaschenes *Chromhydroxyd* löst sich bei 25° nur sehr wenig in wss. NaOH verschiedener Konzentration. Nach etwa 2 Monaten färben sich die stärker alkal. Lsgg. infolge der unter Mitwrkg. des Luftsauerstoffs eintretenden B. von Chromat gelb. Auf colorimetrischem Wege konnte nachgewiesen werden, daß die Menge des Chromats mit der Konzentration des NaOH wächst, was nur so erklärt werden kann, daß als Chromit in Lsg. gegangenes Hydroxyd zu Chromat oxydiert wird. Da die Kurve des Verhältnisses [NaOH] / [Salz] keine gerade Linie ist, muß Chromhydroxyd eine mehrbasische S. sein. Selbst von 2-n. NaOH wird nur eine sehr kleine Menge Hydroxyd gel.; hieraus folgt nicht notwendig, daß die Hydrolysenkonstante sehr groß ist, da dieselbe Erscheinung durch sehr geringe Löslichkeit, also durch sehr kleine aktive M. erklärt werden kann. Durch diese Verss. ist bewiesen, daß Chromhydroxyd amphoter ist (vgl. NAGEL, Journ. of Physical Chem. **19**. 569; C. **1915**. II. 311). Verss. znr Best. des Hydrolysengrades des Chromichlorids durch Essigsäuremethylesterkatalyse oder Unters. der Löslichkeit des $Cr(OH)_3$ in HCl verschiedener Konzentration hatten keinen Erfolg. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 164—71. Febr. [15/1.] St. ANDREWS Univ. Dundee. Univ. College.) FRANZ.

Organische Chemie.

Gerhard Grüttner und **Erich Krause**, *Gemischte Bleitetraalkyle vom Typus* $(R^1)_3PbR^2$. *I. Mitteilung über organische Bleiverbindungen.* Als beste Methode zur Darst. von gemischten Bleialkylen erwies sich die Einw. von Alkylmagnesiumhalogenid auf Trialkylbleihalogenide. Die bekannten Methoden zur Darst. von Trialkylbleihalogeniden sind zur Darst. größerer Mengen ungeeignet. Die von den Vff. ausgearbeitete Methode zur Darst. von Trialkylbleihalogeniden beruht darauf, daß man zu der Lsg. des Bleitetraalkyls in Ä. unter Turbinieren eine Lsg. des Hlg. in CCl_4 oder Bzn. langsam zutropfen läßt. Die PFEIFFERsche Methode (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1126; C. **1904**. I. 1257) zur Darst. von *Tetraäthylblei* ist nicht allgemein anwendbar. Man kann nach der Methode *Tetramethyl-* und *Tetra-n-propylblei*, nicht aber die höheren Homologen darstellen. Statt dieser bilden sich fast ausschließlich ungesättigte Bleialkyle. Die aus den Trialkylbleihalogeniden und Magnesiumhalogenalkylen erhaltenen Trimethyl- und Triäthylbleialkyle sind außerordentlich flüchtige Fll., die im Dunkeln unzers. haltbar sind. Im Lichte tritt Bildung von weißen oder bräunlichen Ndd. ein. Pb scheidet sich nicht ab. Die verwendeten Trialkylbleihalogenide müssen frei von Bleihalogenid sein. Aus diesem Grunde sind die Trialkylbleichloride den Bromiden vorzuziehen. Jodide dürfen nicht verwendet werden. Die gemischten Bleitetraalkyle ähneln in ihren Eigenschaften den einfachen Bleialkylen. Sie sind unl. in W., mischbar mit absol. A. und fallen sofort aus, wenn dem A. etwas W. zugesetzt wird. L. in den meisten organischen Mitteln; erstarren bei tiefen Tempp. zu glasigen, amorphen Massen [*Bleitetramethyl* erstarrt krystallinisch; F. —27,5° (unkorr.)]. Das Gemisch der Dämpfe mit Luft ist explosiv. Auf Filtrierpapier verbrennen sie mit leuchtender Flamme unter Entw. eines gelben Rauches von PbO; reduzieren augenblicklich alkoh. $AgNO_3$. Mit Hlg. spalten die gemischten Bleitetraalkyle, mit Ausnahme von Triäthylmethylblei, eine der 3 Methyl- oder Äthylgruppen ab unter B

von Verbb. vom Typus $(CH_3)_2$(Alk.)PbHlg. Triäthylmethylblei wird durch Hlg. in Triäthylbleihalogenid übergeführt. Die Abspaltung von Alkylgruppen kann man auch mit $HgCl_2$ oder $BiBr_3$ bewirken. Die Bleialkyle sind gefährliche Gifte; sie besitzen einen fruchtartigen Geruch.

Experimentelles. *Trimethyläthylblei*, $(CH_3)_3Pb(C_2H_5)$, erhalten durch Einw. von C_2H_5MgBr in absol. Ä. auf Trimethylbleichlorid oder -bromid; leicht bewegliches, sehr flüchtiges Öl; entflammt sehr leicht unter Ausstoßung von PbO. Zwecks Pb-Best. wurde die Verb. in CCl_4-Lsg. mit überschüssigem Br in CCl_4 behandelt, wobei $PbBr_2$ gebildet wird; Kp_{11} 27—28° (unkorr.); $Kp._{751}$ 128—130° (korr.); $D.^{20,2}_4$ (vac.) = 1,8893; n_D^{19} = 1,5132; $n_F - n_C^{19}$ = 0,01936. — *Trimethyl-n-propylblei*, $(CH_3)_3Pb(C_3H_7)$, B. analog aus C_3H_7MgCl und Trimethylbleichlorid oder -bromid; Eigenschaften analog dem Trimethyläthylblei; $Kp._{16}$ 48—49° (unkorr.); $Kp._{755}$ 151 bis 152° (korr.); $D.^{23}_4$ (vac.) 1,7595; n_D^{21} = 1,5082; $n_F - n_C^{21}$ = 0,01805. — *Trimethyl-n-butylblei*, $(CH_3)_3Pb(C_4H_9)$, B. analog; $Kp._{14}$ 64,5° (unkorr.); $D.^{24}_4$ (vac.) 1,6740; $n_D^{22,5}$ = 1,5035; $n_F - n_C^{22,5}$ = 0,01705. — *Trimethylisobutylblei*, $(CH_3)_3Pb(C_4H_9)$; $Kp._{15}$ 58—59° (unkorr.); $Kp._{769}$ 165—166° (korr); $D.^{23,5}_4$ 1,6684; $n_D^{21,2}$ = 1,5021; $n_F - n_C^{21,2}$ = 0,01675. — *Trimethylisoamylblei*, $(CH_3)_3Pb(C_5H_{11})$, erhalten durch Einw. von Isoamylmagnesiumchlorid oder -bromid auf Trimethylbleichlorid oder -bromid in Ä.; $Kp._{18}$ 70° (unkorr.); $D.^{21,4}_4$ = 1,5241; $n_D^{20,3}$ = 1,4926; $n_F - n_C^{20,3}$ = 0,01553. — Triäthylbleialkyle. *Triäthylmethylblei*, $(C_2H_5)_3Pb(CH_3)$, aus CH_3MgCl und Triäthylbleichlorid oder -bromid; $Kp._{16}$ 70—70,5° (unkorr.); $D.^{23,2}_4$ 1,7124; $n_D^{24,3}$ = 1,5158; $n_F - n_C^{24,3}$ = 0,01826. — *Triäthyl-n-propylblei*, $(C_2H_5)_3Pb(C_3H_7)$, B. analog; $Kp._{12-13}$ 97°; $Kp._{16}$ 99,5°; $D.^{22,5}_4$ 1,5948; $n_D^{19,7}$ = 1,5175; $n_F - n_C^{19,7}$ = 0,01719. — *Triäthylisobutylblei*, $(C_2H_5)_3Pb(C_4H_9)$, B. aus C_4H_9MgCl und Triäthylbleichlorid; $Kp._{16}$ 108,2°; $D.^{22,6}_4$ (vac.) 1,5302; $n_D^{21,5}$ = 1,5120; $n_F - n_C^{21,5}$ = 0,01686. — *Triäthylisoamylblei*, $(C_2H_5)_3Pb(C_5H_{11})$; $Kp._{13}$ 114,5°; $D.^{21,8}_4$ 1,5055; n_D^{21} = 1,5118 $n_F - n_C^{21}$ = 0,01680. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1125—33. 20/5. [14/4.] Anorg Lab. Techn. Hochschule Berlin.) SCHÖNFELD.

P. E. Verkade, *Die Geschwindigkeit der Hydratation einiger Säureanhydride der aliphatischen Reihe. II.* (I. s. VERKADE, Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**. 79; C. **1916**. I. 142.) *Essigsäurepropionsäureanhydrid*, erhalten durch 3-stündiges Erhitzen von Propionylchlorid mit Na-Acetat auf dem Wasserbade; Kp_{40} 70—75°; Hydratationskonstante, 0,4343 k^{25} = 0,0524; reduzierte Hydratationskonstante: 0,0333. — *n-Buttersäure-isopropylessigsäureanhydrid*, erhalten durch Einw. von Butyrylchlorid auf Na-Isopropylacetat bei möglichst niedriger Temp.; $Kp._{11}$ 90—94°; swl. in W.; 0,4343 k^{25} = 0,0155; reduzierte Hydratationskonstante: 0,0099³. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**. 299—308. [11/12. 1915.] Lab. Techn. Hochschule. Delft.) SCHÖNFELD.

J. Böeseken und **Frl. P. J. Bilheimer**, *Katalytische Reduktion mittels Platin* (vgl. S. 125). Vff. untersuchten die Reduktionsgeschwindigkeit von *Pinen* in Ggw. von nach LOEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 289) dargestelltem *Pt* in verschiedenen Lösungsmitteln. Die bei 25° ausgeführten Reduktionen ergaben fast in allen Fällen eine sehr regelmäßige Absorption des H. Die Diagramme (s. im Original) stellen gerade oder schwach gekrümmte Linien dar, was auf eine Diffusionserscheinung hindeutet. In *Ameisensäure* und in absol. *A.* verläuft die Absorption sehr langsam, und das Pt wird vergiftet. Auch in absol. Ä. ist die Reduktionsgeschwindigkeit stark herabgesetzt, die Aktivität des Pt ist aber nur sehr wenig vermindert. Auch wss. Essigsäure setzt die Reduktionsgeschwindigkeit herab, vergiftet aber nicht den Katalysator. In *Essigester*, beginnt die Reduktion regelmäßig, aber nach einiger Zeit nimmt die Geschwindigkeit ab und wird schließlich fast = 0; der Katalysator

ist indessen nicht vergiftet. Analog verhält sich *Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure* und *Isovaleriansäure*. Experimentelle Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**. 288—98. [8/12. 1915.] Delft). SCHÖNFELD.

Erik Ohlsson, *Eine neue Methode zur Extraktion der Milchsäure.* Viel besser als der bisher stets benutzte Ä. eignet sich Amylalkohol zur Extraktion der Milchsäure, besonders aus mit Neutralsalz, $[NH_4]_2SO_4$, gesättigter Lsg. Dem Amylalkohol wird sie durch wiederholtes Schütteln mit 2%ig. Na_2CO_3-Lsg. entzogen; zur Entfernung von gelöstem Amylalkohol wird die alkal. Lsg. mehrmals mit Bzl. ausgeschüttelt, dann ist sie nach annäherndem Neutralisieren mit H_2SO_4 direkt zur Best. nach von FÜRTH u. CHARNASS geeignet. (Skand. Arch. f. Physiol. **33**. 231 bis 234. 30/5. [1/2.] Lund. Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Torsten Thunberg, *Zur Kenntnis der vitalen Bernsteinsäureoxydation.* Mitteilung 1. *Die Beeinflussung der Bernsteinsäureoxydation durch Schwefel und Schwefelwasserstoff.* In Anlehnung an die HEFFTERsche Hypothese über die Bedeutung einer SH-Gruppe für die physiologischen Oxydationserscheinungen und dessen Feststellung, daß S den H dieser Gruppe beschlagnahmt, wurde geprüft, ob durch S das „Succinoxydon" von BATTELLI und STERN (Biochem. Ztschr. **30**. 172; C. **1911**. I. 671) inaktiviert wird. Dies war in hohem Maße der Fall bei Anwendung von kolloidalem, in geringerem mit gefälltem S. Die Wrkg. ist aber so intensiv, daß sie nicht allein auf ungelösten S bezogen werden kann, sondern auch solcher in l. Verb. wirksam sein muß. In der Tat behindert auch H_2S die Oxydation der Bernsteinsäure durch Muskelgewebe, wenn auch schwächer als S. Bei Verss. mit diesem in Ggw. von Pb-Verbb. ergab sich eine entgiftende Wrkg. dieser, die auch, da der S stets im Überschuß war, nicht auf diesen, sondern auf eine daraus in kleinerer Menge gebildete Verb. sich beziehen muß. (Skand. Arch. f. Physiol. **33**. 223—27. 30/5. 1916. [7/10. 1915.] Lund. Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

I. V. Dubsky und **W. D. Wensink**, *Zur Kenntnis des Iminodiisobutyronitrils.* Verss. zur Darst. des *Iminodiisobutyronitrils* durch Einw. von KCN u. NH_4Cl auf das salzsaure Aminoisobuttersäurenitril (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2061; C. **1908**. II. 499) waren erfolglos; man erhält nur eine erhöhte Ausbeute an *α-Aminoisobuttersäurenitril.* Letzteres wurde folgendermaßen dargestellt: Aceton wird mit fl. HCN versetzt und einige Tropfen konz. NH_3 zugesetzt; es bildet sich das *Cyanhydrin*, $(CH_3)_2C(OH)CN$, das durch Einleiten von NH_3 unter Kühlung in das Aminonitril umgewandelt wird. Beim Erhitzen im offenen Gefäß geht das Aminonitril in das Iminonitril über. Die Verseifung des Nitrils bereitete Schwierigkeiten. Mit konzentrierter H_2SO_4 erhält man *α-Aminoisobuttersäureanhydrid*, $NH<\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot CO\\CO\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>NH$ (I.). Mit konz. HCl erhält man dagegen *α-Aminoisobuttersäure* (vgl. SCHLESINGER, C. **1915**. II. 73). Bei der Verseifung mit alkal. H_2O_2 lieferte es kleine Mengen einer *Verb.* $C_{19}H_{38}O_4N_6$; in der ersten Phase bildete sich demnach das *Diamid*, $NH[C(CH_3)_2CONH_2]_2$, und darauf wirkt das durch Spaltung des Nitrils gebildete Aceton ein unter B. der *Verb.* $(CH_3)_2C\{N[C(CH_3)_2CONH_2]_2\}_2$.

Experimentelles. *α-Aminoisobuttersäurenitril*, erhalten durch Versetzen von Aceton mit fl. HCN u. einigen Tropfen NH_3 unter Kühlung. Sobald die Rk. abgelaufen ist, wird NH_3 eingeleitet und 1 Tag stehen gelassen; $Kp._{20}$ 50°; frisch dargestelltes Aminonitril riecht campherähnlich; der Geruch verschwindet nach kurzem Stehen, und die Fl. riecht bald nach NH_3 und HCN. In guter Ausbeute entsteht ferner das Nitril beim Zufließenlassen von wss. KCN zum Gemisch von

NH_4Cl, Aceton u. Ä. unter Kühlung. Bei Einw. von HCl, Aceton u. KCN auf das Aminonitril erhält man nur eine erhöhte Ausbeute des Aminonitrils u. kein Iminonitril. — *Tetramethyl-α-iminoacetonitril* oder *Iminodiisobutyronitril*, $NH[C(CH_3)_2CN]_2$, erhalten durch 15 Minuten lange fraktionierte Dest. des rohen Aminonitrils; die Fraktion 140—165° wird ½ Stde. am Rückflußkühler gekocht und auf Uhrgläser gegossen; F. 48°. — *Hydrochlorid*, F. 104—105°. Absol. NH_3 wirkt auf das Iminonitril nicht ein. Bei Einw. von konz. H_2SO_4 bildet sich *α-Aminoisobuttersäureanhydrid* (I.); Nädelchen, schm. nicht, sublimiert aber bei 210°. Bei Einw. von verd. H_2SO_4 auf das Iminonitril bildet sich *Tetramethyldiketopiperazin*. — *Hydrochlorid der Aminoisobuttersäure*, $HCl, NH_2 \cdot C(CH_3)_2COOH$, erhalten durch Einw. von konz. HCl auf das Iminonitril; weiße Krystalle, stark hygroskopisch. Aminoisobuttersäure bildet sich auch bei Einw. von $Ba(OH)_2$ auf das Iminonitril. — *Cu-Salz*, $Cu(C_4H_8NO_2)_2$; tief violette Krystallblätter. — *Verb.* $C_{19}H_{38}O_4N_6$ (vgl. theoretischen Teil), B. aus dem Iminonitril in A. und W. und alkal. H_2O_2; Kryställchen, F. 155 bis 162°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1134—40. 20/5. [10/4.] Zürich und Utrecht. Univ.-Lab.) SCHÖNFELD.

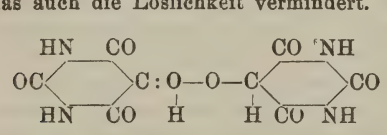
J. Böeseken, J. C. v. d. Berg und **A. H. Kerstjens**, *Einige Beobachtungen betreffend die Acetylierung und die Acetolyse der Cellulose und der Stärke mit Hilfe von Essigsäureanhydrid.* Vff. untersuchten die Einw. von Acetanhydrid auf Cellulose und Stärke in Ggw. von Katalysatoren. Die Aktivität des Katalysators ist in hohem Maße von der zu acetylierenden Substanz abhängig. $AlCl_3$ u. $FeCl_3$ (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **31**. 350; C. **1913**. I. 400) wirkt bei der Acetylierung von Cellulose nicht katalytisch, ebensowenig Pyridin. Konz. H_2SO_4 ist dagegen für alle untersuchten Acetylierungsfälle ein sehr wirksamer Katalysator. Die Wrkg. des Katalysators ist also sowohl vom Acetanhydrid wie von der zu acetylierenden Substanz abhängig. Die Verss. bestätigten die früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas **33**. 202; C. **1914**. II. 322) gemachte Annahme, daß man bei der Acetylierung von Alkoholen als Katalysatoren Verbb. wählen muß, die mit den Alkoholen wenig beständige Verbb. bilden. So wirkte HJ besser als HBr; letztere ist ein besserer Katalysator als HCl. Der Katalysator wirkt hier in erster Linie als Lösungsmittel; seine Wrkg. ist von der Lösungsgeschwindigkeit des Kohlenhydrats im Katalysator abhängig; die Geschwindigkeit ist eine Funktion der Oberfläche dieser kolloidalen Substanz. Die Acetylierung wurde in einigen Fällen vor eingetretener Lsg. der Cellulose unterbrochen; der gelöste Teil war ein Triacetat, der ungelöste Teil enthielt unveränderte Cellulose. — *Cellodextrin* und das Verseifungsprod. des Cellulosetriacetats wurden unter analogen Bedingungen entweder gar nicht oder weniger schnell acetyliert als Cellulose. Bei der Einw. des Acetanhydrids findet sowohl Acetylierung, wie Hydrolyse statt. Vff. bezweifeln die Existenz von *Mono- und Diacetaten der Cellulose*. Im *Triacetat* ist das Cellulosemolekül sicherlich verändert, denn das daraus gewonnene Kohlenhydrat besitzt stärker reduzierende Eigenschaften als Cellulose. Für das Triacetylderivat schlagen Vff. deshalb den Namen *Triacetylhydrocellulose* vor. Die Acetylzahl ist am Beginn der Einw. des Acetanhydrids kein Maß für die Hydrolyse, wohl aber nach längerer Einw.; sie steigt andauernd und erreicht schließlich den Wert ca. 77, d. h. den eines Cellulosepentaacetats. Den Grad der Hydrolyse kann man aus der Formel: Acetylzahl $= 100\,(3n + 2)/48n + 17$ berechnen. {Ein Mol. $[(C_6H_{12}O_6)_n - (n-1)H_2O]$ verbindet sich mit $(3n + 2)$ Mol. Essigsäure.} Unter Hydrolyse ist hier natürlich Acetolyse zu verstehen. — *Acetylierung von Cellulose.* Als Cellulose wurde gereinigtes Fließpapier verwendet. Die Verss. wurden nach v. BAEYER (DRP. der Farbenfabriken, 159524) bei gewöhnlicher Temp. vorgenommen. 5 g Cellulose + 20 g Acetanhydrid + 0,25 g H_2SO_4: nach 24 Stdn. ist das Papier gel. Nach Be-

handeln mit W. erhält man die *Acetylhydrocellulose* als ein in W., A. und Ä. unl. Pulver; Acetylzahl ca. 62. Als Katalysatoren bei der Acetylierung der Cellulose waren wirksam: H_2SO_4, HBr, HJ, CH_3COJ; Pyridin, Diäthylamin, Al-Sulfat, HCl, CH_3COCl, KCN + HCl, KCNS + HCl u. HCN waren ohne Wrkg. $ZnCl_2$ zeigte eine schwache Wirkung. Aus den Messungen der Acetylierungsgeschwindigkeit der Cellulose (näheres im Original) folgt, daß H_2SO_4 der beste Katalysator ist; es folgen HJ, CH_3COJ, HBr. In Ggw. von viel H_2SO_4 findet neben den erwähnten Vorgängen auch eine Sulfatolyse der Cellulose statt. Das durch Einw. von 20 ccm Anhydrid und 4 g H_2SO_4 auf 1 g Cellulose bis zur Lsg. und Behandeln mit W. gewonnene Prod. war l. in A., was darauf hindeutet, daß die Hydrolyse in diesem Falle weiter fortgeschritten war. Es ist anzunehmen, daß die Acetolyse und die Sulfatolyse Rkk. sind, welche zu gleicher Zeit die Cellulose zerstören, sobald sie gelöst ist. — *Acetylierung der Stärke.* Weizenstärke wird durch Acetanhydrid und einem Katalysator sehr langsam angegriffen. Die Verss. wurden deshalb bei 35° ausgeführt. Aber auch bei dieser Temp. wird Stärke durch Acetanhydrid in Ggw. von geringen Katalysatormengen nicht zur Lsg. gebracht. Ohne Katalysator findet Acetylierung überhaupt nicht statt. In Ggw. von H_2SO_4 betrug die Acetylzahl [15 g Stärke, 75 g $(CH_3CO)_2O$, 1,076 g H_2SO_4] nach 22 Tagen 26,59. Bei Anwendung von 1,04 g HCl betrug sie nach 21 Tagen 2,95; bei Einw. von HBr (1 g): 22,95, bei Einw. von HJ (0,887 g) nach 13 Tagen 22,17. $AlCl_3$ wirkte ähnlich wie HCl: die Stärke wurde schleimig, ohne acetyliert zu werden. Pyridin, $ZnCl_2$, $NaOOC \cdot CH_3$ wirkten sehr schwach oder überhaupt nicht. Die mittleren Acetylierungsgeschwindigkeiten (in 1 Stde.) sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

Kohlenhydrat	Katalysator	Menge	Temperatur	Geschwindigkeit
Cellulose	H_2SO_4	0,1 Mol.	14°	± 20
„	HBr	0,1 „	25°	0,8
„	HJ	0,1 „	ca. 18°	1
„	CH_3COJ	0,1 „	„ 18°	0,8
Stärke	H_2SO_4	0,00355 Mol.	35°	0,024
„	„	0,0149 „	35°	0,054
„	HBr	0,0172 „	35°	0,009
„	HJ	0,0092 „	35°	0,073

(Rec. trav. chim. Pays-Bas **35**. 320—45. [18/1.] Organ.-chem. Lab. Techn. Hochschule. Delft.) SCHÖNFELD.

Torsten Thunberg, *Zur Kenntnis des Alloxantins.* Die wss. Suspension des Alloxantins nimmt beim Schütteln O_2 auf unter B. von Alloxan. Die Aufnahme verlangsamt sich ständig und ist von vornherein geringer bei Zusatz von Alloxan, das auch die Löslichkeit vermindert. Es wird daraus geschlossen, daß Alloxantin in wss. Lsg. stark in Alloxan u. Dialursäure, deren Autoxydierbarkeit bekannt ist, dissoziiert sei, sich also wie dialursaures Alloxan verhält. Die nebensteh. Oxoniumformel von RICHTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2155) würde dazu passen. Es wäre das in vieler Beziehung nahestehende Chinhydron in gleicher Richtung zu untersuchen. (Skand. Arch. f. Physiol. **33**. 217—22. 30/5. 1916. [7/10. 1915.] Lund. Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.



Alfons Klemenc, *Über die Entmethylierung von Phenoläthern und Säureestern mit Hilfe der Chlorhydrate aromatischer Basen. Herstellung von Aniliden und*

deren Homologen. Vor längerer Zeit (vgl. u. a. KLEMENC, Monatshefte f. Chemie **33**. 377; C. **1912**. II. 340) ist gezeigt worden, daß *Phenoläther* beim Kochen mit Anilin entmethyliert werden. Die Rk. verläuft sehr langsam. Wesentlich schneller erfolgt die *Entmethylierung* bei Verwendung von *Anilinchlorhydrat.* So wird Pyrogalloltrimethyläther mit Anilinchlorhydrat im offenen Gefäß bei etwa 180—200° in kürzester Zeit vollkommen entmethyliert. Der Vf. hat eine Reihe von Phenoläthern und Phenoläthercarbonsäureestern untersucht, die alle bis auf das Anisol mit Anilinchlorhydrat vollständig entmethyliert werden; die SS. bezw. ihre Ester geben die entsprechenden Anilide. Um die Anilidbildung zu vermeiden, kann man *Dimethylanilinchlorhydrat* anwenden, das aber in seiner entmethylierenden Wrkg. schon sehr geschwächt ist, so daß man es nur im Falle leichter Verseifbarkeit anwenden kann. Gleich dem Anilinchlorhydrat wirken die *Toluidinchlorhydrate.* Zur Ausführung der Rk. erhitzt man 1 Mol Substanz mit 2—3 Molen Anilinchlorhydrat (oder Homologen) bis zur Schmelze, die zwischen 180 und 230° eintritt. Die Rk. ist nach $^1/_2$—1 Stdn. meist beendigt. Man gießt die h. Schmelze in starke HCl; die weitere Aufarbeitung ist von Fall zu Fall verschieden. Der Reaktionsverlauf ist sicher sehr komplex. Das Verf. eignet sich zur *Darst. von Aniliden und deren Homologen in der aromatischen Säurereihe.* — *p-Oxybenzoesäureanilid*, $C_{13}H_{11}O_2N$. Aus Anissäure und salzsaurem Anilin bei 180—200°. — *m-Oxybenzoesäureanilid*, $C_{13}H_{11}O_2N$. Aus m-Methoxybenzoesäure und salzsaurem Anilin bei 180—200°. — *p-Oxybenzoesäure-p-toluid*, $C_{14}H_{13}O_2N$. Aus Anissäure oder Anissäuremethylester mittels salzsauren p-Toluidins bei 240°. Nadeln aus W., F. 207—209°; unl. in Ä. und Bzl., swl. in W., ll. in A.; l. in KOH. — *p-Oxybenzoesäure-m-toluid*, $C_{14}H_{13}O_2N$. Aus Anissäure und salzsaurem m-Toluidin. Krystalle aus W., l. in viel NH_3. — Beim Erhitzen von Anissäure mit Methylanilinchlorhydrat erfolgt keine Entmethylierung. — Das *Norhemipinsäureanil*, $C_{14}H_9O_4N$, wird erhalten, wenn man Hemipinsäure mit salzsaurem Anilin längere Zeit auf 170° erwärmt, das durch Anhydridbildung entstehende W. abdestillieren läßt und unter langsamer Steigerung der Temp. 2 Stdn. auf 210° erhitzt. Schwach rosa gefärbte M. aus Bzl., F. 226°; l. in W. und Bzl.; die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ grün. — *Isovanillinsäure*, $C_8H_8O_4$. Aus Hemipinsäure und salzsaurem Dimethylanilin bei 200°. — Alle Phenoläther werden beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin in kurzer Zeit entmethyliert; nur das Anisol bleibt, im Autoklaven mehrere Stunden erhitzt, unverändert. — In einer Versuchsreihe, in der Anissäure mit Anilinjodhydrat auf 240—250° erhitzt wurde, wurde festgestellt, daß durchschnittlich etwa $^1/_3$ des abgespaltenen Methyls an den Stickstoff wandert; der Rest entweicht als CH_3J. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1371—76. 24/6. [12/5.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Riko Majima und **Yoshitaro Okazaki**, *Zur Kenntnis des 2,3-Dioxytoluols (Isohomobrenzcatechins) und über die Nitroderivate seiner Methyläther.* Die Vff. haben zum Vergleich mit dem Hydrourushiol (vgl. MAJIMA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1596; C. **1915**. II. 1137) das *2, 3-Dioxytoluol* aus o-Kresol nach den Angaben von LIMPACH und aus o-Vanillin dargestellt und eingehender untersucht. Es verhält sich gegen $FeCl_3$ und Alkalien ganz ähnlich wie Hydrourushiol. Auch gibt sein Dimethyläther entsprechend dem Hydrourushioldimethyläther eine Mononitro- und eine Dinitroverb. Das Mononitro- 2, 3-dioxytoluol läßt sich durch Reduktion in die Aminoverb. und durch Oxydation der letzteren in das *1-Methyl-3-methoxy-2, 5-benzochinon*, $C_6H_2(CH_3)(:O)_2 \cdot O \cdot CH_3$, überführen, ist demnach das *5-Nitro-2,3-dimethoxytoluol*, $C_6H_2(CH_3)(O \cdot CH_3)_2 \cdot NO_2$. In besserer Ausbeute erhält man das obige Chinon, wenn man das *Amino-2,3-dimethoxytoluol* mittels der Diazoreaktion in das *Oxy-2,3-dimethoxytoluol* überführt und letzteres oxydiert. Das gleiche Chinon

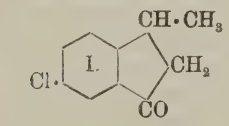
entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des Nitrodimethoxytoluols. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Beobachtung, daß im Veratrol und Homoveratrol die den Methoxylgruppen benachbarten Stellungen bei der Nitrierung nur schwierig angegriffen werden. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache ist das *Dinitro-2,3-dimethoxytoluol* als *5, 6-Dinitroverb.* aufzufassen. Diese Konstitution erteilen CAIN und SIMONSEN (Journ. Chem. Soc. London **105**. 156; C. **1914**. I. 877), die in der gleichen Abhandlung auch das 5-Nitro-2,3-dimethoxytoluol beschreiben, einem bei 76—77° schm. Dinitro-2,3-dimethoxytoluol, das durch Nitrierung von 2-Methoxy-3-oxytoluol und nachfolgende Methylierung entsteht und sich über ein bei 95° schm. Aminonitro-2,6-dimethoxytoluol in das 6-Nitro-2,3-dimethoxytoluol und die 6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure überführen läßt. Sowohl das Dinitrodimethoxytoluol der Vff., als auch das aus diesem durch Reduktion gewonnene Aminonitrodimethoxytoluol stimmen in ihren Schmelzpunkten mit den entsprechenden Verbb. von CAIN und SIMONSEN nicht überein. Das Nitramin der Vff. läßt sich mittels der Diazoreaktion in das gleiche 6-Nitro-2, 3-dimethoxytoluol überführen, wie das Nitramin von CAIN und SIMONSEN. Da nun das Dinitroderivat der Vff. aus dem 5-Nitroderivat durch weitere Nitrierung gewonnen wird, so muß in ihm das wirkliche 5,6-Dinitro-2,3-dimethoxytoluol vorliegen. Das Dinitroderivat von CAIN und SIMONSEN ist demnach als *4,6-Dinitro-2-dimethoxytoluol* und ihr Nitramin als *4-Amino-6-nitro-2,3-dimethoxytoluol* aufzufassen. Die Richtigkeit der Schlußfolgerung wird dadurch bestätigt, daß das 2-Methoxy-3-oxytoluol bei gemäßigter Nitrierung ein 4-Nitro- und ein 6-Nitroderivat gibt, von denen das erstere mit Wasserdampf flüchtig ist. Durch Methylierung des *4-Nitro-3-oxy-2-methoxybenzols* und nachfolgende Oxydation wird die *4-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure* erhalten. Die leichte Nitrierbarkeit der Stellung 5 in dem 2,3-Dimethoxytoluol läßt erwarten, daß durch weitere Nitrierung des 4-Nitro-2,3-dimethoxytoluols zunächst das 4,5-Dinitroderivat und schließlich das 4,5,6-Trinitroderivat entstehen, welch letzteres sich auch aus dem 4,6-Dinitro-2,3-dimethoxytoluol bilden muß. Diese Erwartungen werden durch das Experiment bestätigt.

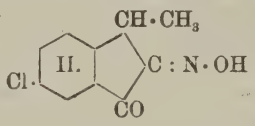
2-Methoxy-3-oxytoluol, $C_6H_3(CH_3)^1(O \cdot CH_3)^2(OH)^3$. (LIMPACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 4136; C. **92**. I. 288.) Blättrige Krystalle mit $^1/_2$ Mol. W. aus W.; F. 39°. Die wasserfreie Verb. ist ein Öl, sd. bei 208—209° und zieht an der Luft W. unter B. des Hydrates an. — *2-Oxy-3-methoxytoluol*, $C_6H_3(CH_3)^1(OH)^2(O \cdot CH_3)^3$. Aus o-Vanillin mittels amalgamierten Zn und sd. HCl. Prismen aus verd. A., F. 41—42°; färbt sich in wss. oder alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ rötlichbraun. — *2,3-Dioxytoluol, Isohomobrenzcatechin*, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$. Aus den beiden Methyläthern beim Erhitzen mit HBr (D. 1,48) im Rohr auf 150°. Hygroskopische Krystalle, F. etwa 45°; Kp_{15}. 134—136°. Die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ erst braun und dann schwarz, wobei sich, wenn die Lsg. konz. ist, ein violettschwarzer Nd. ausscheidet. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ erst grün, dann schwarz. Die letztere Lsg. färbt sich mit Alkalien erst schmutziggrün, dann braun und schließlich bräunlichrot. — *2,3-Dimethoxytoluol*, $C_6H_3(CH_3)(O \cdot CH_3)_2$. Aus 2-Methoxy-3-oxytoluol in alkoh. Lsg. mittels Dimethylsulfat oder bei 2-stdg. Erhitzen von 2-Oxy-3-methoxytoluol mit alkoh. KOH und CH_3J im Rohr auf 110—120°. Fl., Kp. 202—203°. — *5-Nitro-2,3-dimethoxytoluol*, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. Aus 2,3-Dimethoxytoluol und HNO_3 (D. 1,4) in Eg. Fast farblose Nadeln aus A., F. 75—76°. Der von CAIN und SIMONSEN angegebene F. 175—176° beruht auf einem Irrtum. — *1-Methyl-3-methoxy-2,5-benzochinon*, $C_8H_8O_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. Neben dem 5-Nitroderivat bei der Nitrierung des 2,3-Dimethoxytoluols oder aus dem entsprechenden Hydrochinon in W. mittels $FeCl_3$ oder aus dem 5-Amino-2,3-dimethoxytoluol mittels PbO_2 und verd. H_2SO_4. (Vgl. HENRICH NACHTIGALL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 881; C. **1903**. I. 965.) — *1-Methyl-2-methoxy-3,6-hydrochinon*, $C_6H_2(CH_3)(O \cdot CH_3)(OH)_2$. Man oxydiert 2-Methoxy-3-aminotoluol mittels $Na_2Cr_2O_7$ in verd. H_2SO_4 und reduziert das erhaltene Chinon in wss. Lsg.

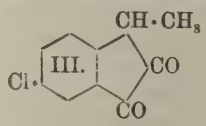
mittels SO_2. Nadeln aus Lg., F. 117—118°. — *5-Amino-2,3-dimethoxytoluol*, $C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)_2\cdot NH_2$. Aus 5-Nitro-2,3-dimethoxytoluol in Ä. mittels Zinkstaub und Eg. Krystalle aus Lg., F. 62—63°; färbt sich an der Luft violett. — *HCl-Salz.* Krystalle aus A., F. gegen 200°. — *5-Oxy-2,3-dimethoxytoluol*, $C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)_2\cdot OH$. Aus dem 5-Amino-2,3-dimethoxytoluol durch Diazotieren und Verkochen der Diazolsg. Monokline Platten aus Bzl., F. 140—141°; gibt mit PbO_2 und H_2SO_4 das 1-Methyl-3-methoxy-2,5-benzochinon. — *2,3,4-Trioxytoluol, o-Methylpyrogallol*, $C_6H_2(CH_3)^1(OH)_3^{2,3,4}$. Beim Kochen von Pyrogallolaldehyd mit amalgamiertem Zn und verd. HCl. Weiße Nadeln durch Sublimation im Vakuum, F. 140—141°. Gibt beim Erhitzen mit CH_3J und Na-Methylat im Rohr den Trimethyläther, der bei der Nitrierung hauptsächlich krystallinische Nitroverb. zu geben scheint. — *3,5-Dinitro-2,3-dimethoxytoluol*, $C_6H(CH_3)(NO_2)_2(O\cdot CH_3)_2$. Beim Erwärmen von 5-Nitro-2,3-dimethoxytoluol mit HNO_3 (D. 1,52). Prismatische Krystalle aus A., F. 105—106°. — *5-Amino-6-nitro-2,3-dimethoxytoluol*, $C_6H(CH_3)(NO_2)(NH_2)(O\cdot CH_3)_2$. Beim Einleiten von H_2S in eine 40° warme Lsg. der 5,6-Dinitroverb. in wss. alkoh. NH_3. Orangefarbene Krystalle aus Lg., F. 112—113°. — *6-Nitro-2,3-dimethoxytoluol*, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. Aus dem 5-Amino-6-nitro-2,3-dimethoxytoluol mittels Amylnitrit in A. Schm. bei 45—46°; enthält entgegen der CAINschen Angabe kein Krystallwasser. — *4-Nitro-2-methoxy-3-oxytoluol*, $C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)(OH)\cdot NO_2$. Neben dem 6-Nitroderivat aus 2-Methoxy-3-oxytoluol in Eg. mittels HNO_3 (D. 1,4) in dem gleichen Lösungsmittel bei höchstens — 10°. Man trennt durch Dest. mit Wasserdampf. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 59—60°. — *6-Nitro-2-methoxy-3-oxytoluol*, $C_8H_9O_4N$. Weiße Krystalle aus Lg., F. 91—92°; gibt in alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat das 6-Nitro-2,3-dimethoxytoluol. — Bei der obigen Nitrierung des 2-Methoxy-3-oxytoluols entstehen stets geringe Mengen des 4,6-Dinitroderivates, während bei der Nitrierung nach der CAIN-SIMONSENschen Methode auch die B. von etwas 4- und 6-Mononitroderivat zu beobachten ist. — *4-Nitro-2,3-dimethoxytoluol*, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. Aus dem K-Salz des 4-Nitro-2-methoxy-3-oxytoluols und CH_3J im Rohr bei 115—120°. Öl. — *4-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure*, $C_6H_2(CO_2H)(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. Beim Kochen von 4-Nitro-2,3-dimethoxytoluol mit 5%ig. $KMnO_4$-Lsg. und K_2CO_3. Hellgelbe Nadeln aus W., F. 94—95°. — *4,5-Dinitro-2,3-dimethoxytoluol*, $C_6H(CH_3)(NO_2)_2(O\cdot CH_3)_2$. Aus dem 4-Nitroderivat in Eg. mittels HNO_3 (D. 1,52) in Eg. bei kurzem Sieden. Krystalle aus A., F. 126—127°. — *4,5,6-Trinitro-2,3-dimethoxytoluol*, $C_6(CH_3)(NO_2)_3(O\cdot CH_3)_2$. Beim Kochen von 4,5- oder 4,6-Dinitro-2,3-dinitrotoluol mit HNO_3 (D. 1,52). Weiße Nadeln aus A., F. 131—132°. — *3,4-Dioxytoluol, Homobrenzcatechin.* Die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ braun, die alkoh. grün. Die alkoh. Lsg. wird durch Alkalien vorübergehend braun, dann rot und nach längerem Stehen gelb gefärbt. — Das *3,4-Dimethoxytoluol* gibt beim Nitrieren das bekannte 6-Nitroderivat vom F. 117—118°. Eine Dinitroverb. wird nicht erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1482—96. 24/6. [2/6.] Seudac [Japan]). SCHMIDT.

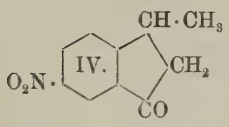
J. v. Braun und **K. Heider**, *Untersuchungen in der Indenreihe. II.* (*Derivate des 3-Methyl-1,2-diketohydrindens.*) (I. Mitteilung: v. BRAUN, KIRSCHBAUM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3041; C. **1913**. II. 1976.) In Fortführung der früheren Unters. über das 3-Methyl-1,2-diketohydrinden, das nur als dickflüssiges, nicht destillierbares Öl erhalten wurde, haben die Vff. versucht, krystallisierende Abkömmlinge dieser Verbb. darzustellen. Aus der *p-Chlor-β-methylhydrozimtsäure* wird über das *6-Chlor-3-methylhydrindon* (I.) und das *Isonitrosochlormethylhydrindon* (II.) das *6-Chlor-3-methyl-1,2-indandion* (III.) erhalten, das in seinen Farbenerscheinungen der chlorfreien Verb. gleicht, aber auch nicht in krystallinischem Zustande gewonnen wird. Günstiger liegen die Verhältnisse bei dem 6-Nitroderivat. Bei der Nitrierung des β-Methylhydrindons entsteht das *6-Nitro-3-methyl-*

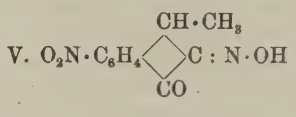
hydrindon (IV.); daß es die Nitrogruppe an der bezeichneten Stelle trägt, wird durch seine Umwandlung in das oben erwähnte Chlormethylhydrindon über das *6-Amino-3-methylhydrindon* hinweg nachgewiesen. Das über die *Isonitroverb.* (V.) gewonnene *6-Nitro-3-methyl-1,2-indandion* (VI.) zeigt analoge Farbenerscheinungen, wie das Methyldiketohydrinden, nur mit dem Unterschied, daß das an sich rotbraun gefärbte Nitrodiketon eine grünblaue Farbe bei der Indopheninreaktion zeigt und sich mit Alkali grün und nicht blau färbt. Daß hier nicht die Nitrogruppe an der Salzbildung beteiligt ist, sondern daß eine Farbvertiefung von Blau nach Grün durch die Ggw. des stickstoffhaltigen Komplexes erfolgt, wird dadurch bewiesen, daß das *Acetyl-* und das *Benzoylderivat des 6-Amino-3-methylindandions* (XI.) mit Alkalien dieselbe Grünfärbung zeigen; diese ist im Sinne der früheren Erörterungen durch o-chinoiden Bau der Salze (XII.) zu erklären. Im Gegensatz hierzu lösen sich das 1,2-Diketohydrindon und das aus dem m-Nitrohydrindon darstellbare *m-Nitrodiketohydrinden* (X.) in Alkalien ohne besondere Farbvertiefung, wahrscheinlich unter gewöhnlicher Enolisierung (XIII.), so daß die tertiäre Bindung des beweglichen Wasserstoffatoms unbedingt notwendig zu sein scheint, damit die o-chinoide Atomverschiebung zustande kommt. Die Einwendungen, die STEINKOPF und BESSARITSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2925; C. **1914**. II. 1399) gegen die von den Vff. gegebene Erklärung der Farberscheinungen beim Methyldiketohydrinden gemacht haben, können nicht als stichhaltig angesehen werden.

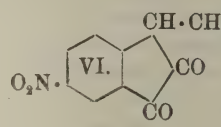


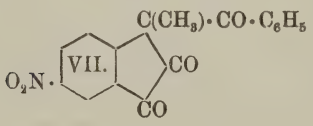


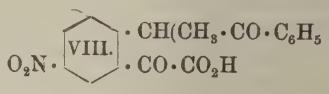


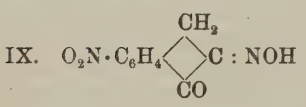


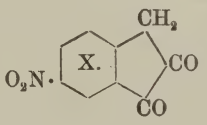


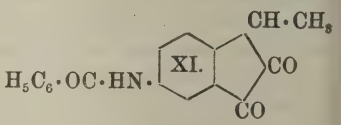


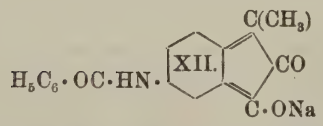


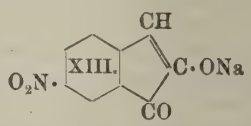












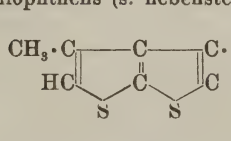
Verb. $C_{12}H_{15}O_3Cl$ = p-Cl·C_6H_4·C(CH_3)(OH)·CH_2·CO_2·C_2H_5. Aus p-Chloracetophenon, Bromessigsäureäthylester und Zn. Öl, $Kp._{18}$ 176°. — *Verb.* $C_{10}H_{11}O_3Cl$ = p-Cl·C_6H_4·C(CH_3)(OH)·CH_2·CO_2H. Aus dem Ester mittels Alkalien. Krystalle aus Ä. + Lg., F. 109°; swl. in W. — Die *p-Chlor-β-methylzimtsäure*, C_6H_4Cl·C(CH_3):CH·CO_2H, wird in zwei stereoisomeren Formen erhalten, wenn man die Verb. $C_{10}H_{11}O_3Cl$ mit Ameisensäure kocht und das Reaktionsprod. mit 10%ig. NaOH erwärmt. Man trennt die beiden SS. durch fraktionierte Krystallisation aus Ä. +

PAe. — *Hochschmelzende Modifikation.* Nadeln, F. 133,5°; geht beim Erwärmen mit W. teilweise in die niedrigschmelzende Modifikation über. — *Niedrigschmelzende Modifikation.* Krystallwarzen, F. 94°. — Beide Formen geben bei der Addition von Wasserstoff und Brom dieselben Endprodd. — *Dibromid*, $C_{10}H_9O_2ClBr_2$. Aus den SS. mittels Br in CS_2. Nadeln aus Ä. + PAe., F. 126° (Zers.). — *Chlormethylzimtsäureäthylester*, $C_{12}H_{13}O_2Cl$. Aus den SS. mittels sd. salzsäurehaltigen A. Fl., $Kp._{12}$ 164—166°. — *p-Chlor-β-methylhydrozimtsäure*, $C_6H_4Cl \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus den beiden SS. in Methylalkohol oder aus ihren Na-Salzen in W. nach dem PAAL-SKITAschen Verf. Krystalle aus Ä. + PAe., F. 81°. — *Äthylester*, $C_{12}H_{15}O_2Cl$. Aus dem Chlormethylzimtsäureester nach PAAL-SKITA. Öl, $Kp._{12}$ 128—134°. — *Chlorid*, $C_{10}H_{10}OCl_2$. Fl., $Kp._{18}$ 156—158°. — *6-Chlor-3-methylhydrindon* (I.). Aus dem Chlormethylhydrozimtsäurechlorid und $AlCl_3$ in Ggw. von PAe. Fl., $Kp._8$ 140°. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{12}ON_3Cl$. Krystalle, F. 198—199°; wl. in A. — *Isonitrosoderivat aus dem Chlormethylhydrindon* (II.). Krystalle aus A., F. 171°; l. in Alkalien mit gelbbrauner Farbe. — *Benzoylderivat*, $C_{17}H_{12}O_3NCl$. F. 144°; swl. in A. — *6-Chlor-3-methyl-1,2-indandion* (III.). Aus der Isonitrosoverb. mittels Formalin und HCl bei 50°. Glasartige, rote, feste M. Gibt mit Alkalien eine tiefe Violettfärbung, die beim Ansäuern wieder verschwindet, und mit thiophenhaltigem Bzl. und konz. H_2SO_4 die Indopheninreaktion. Ist nicht in reinem Zustande erhalten. — *Disemicarbazon*, $C_{12}H_{13}O_2N_6Cl$. Krystallpulver, F. 269°; wl. in A. — *Chlorid der p-Nitro-β-methylhydrozimtsäure*, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. Aus der p-Nitro-β-methylhydrozimtsäure und PCl_5. Feste M., F. 58°; $Kp._{17}$ 190—200°; reagiert mit $AlCl_3$, aus den Reaktionsprodd. läßt sich aber das Nitromethylhydrindon nicht isolieren. — *6-Nitro-3-methylhydrindon* (IV.). Aus 3-Methylhydrindon mittels HNO_3 (D. 1,5) bei 10—15°. Krystalle aus A., F. 80°. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{12}O_3N_4$. F. 253—254°; wl. in A. — *Oxim*, $C_{10}H_{10}O_3N_2$. Krystalle aus verd. A., F. 169°. — *Benzalverb.*, $C_{17}H_{13}O_3N$. Aus der Nitroverb. mittels Benzaldehyd in A. auf Zusatz von etwas NaOH. Krystalle aus A., F. 131—132°. — *Isonitrosoderivat aus 6-Nitro-3-methylhydrindon* (V.). Fast farblos; F. 165—166°; l. in verd. Alkalien mit hellbrauner Farbe. — *Benzoylverb.*, $C_{17}H_{12}O_5N_2$. F. 140°; kaum l. in A. — *Oxim*, $C_{10}H_9O_4N_3$. Nadeln aus A., F. 212°. — *6-Nitro-3-methyl-1,2-indandion* (VI.). Aus der Isonitrosoverb. mittels Formaldehyd und konz. HCl bei 60—70°. Dunkelrotes Krystallpulver, F. 165—166°; in organischen Lösungsmitteln ll. Die verd., rote, alkoh.-wss. Lsg. färbt sich mit Alkalien smaragdgrün; mit Soda oder NH_3 ist der Farbenumschlag unscharf; beim Ansäuern tritt wieder die rotbraune Farbe auf. Mit thiophenhaltigem Bzl. und konz. H_2SO_4 erhält man eine grünblaue Indopheninreaktion. Bromwasser wird nicht entfärbt. — *Monophenylhydrazon*, $C_{16}H_{13}O_3N_3$. Aus dem Diketon und Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel oder in alkoh.-essigsaurer Lsg. Rotbraun, F. 164°; wl. in A. — *Chinoxalinderivat*, $C_{16}H_{11}O_2N_3$. Hellgrün, F. 228—229°. — *Benzoylderivat*, $C_{17}H_{11}O_5N$ (VII.). Aus dem Diketon in sodaalkal. Lsg. mittels Benzoylchlorid. Gelbe Nadeln aus A., F. 164°; zers. sich beim Kochen mit A. unter B. von Benzoesäureester. — Als Nebenprod. wird bei der Umsetzung des Diketons mit Benzoylchlorid eine gelbe, bei 95—96° schm. S. erhalten, die den Charakter einer Ketonsäure besitzt und zweifellos das Aufspaltungsprod. VIII. ist.

Isonitrosoverb. aus dem 6-Nitrohydrindon (IX.). Man nitriert Hydrindon nach KIPPING und behandelt das rohe Nitrohydrindon in A. mit Amylnitrit und HCl bei 50°. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 196°; l. in Alkalien mit brauner Farbe. — *6-Nitro-1,2-diketohydrindon* (X.). Aus der Isonitrosoverb. wie bei der entsprechenden Methylverb. Dunkelbraune Krystalle; schwärzt sich beim Erhitzen; l. in Alkalien mit rotbrauner Farbe. — *6-Amino-3-methylhydrindon*, $C_{10}H_{11}ON$. Aus dem Nitromethylhydrindon mittels $SnCl_2$ + HCl. Gelbe Nadeln aus Ä. + PAe., F. 103,5°;

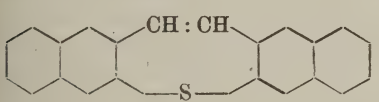
meist ll. — *HCl-Salz*, $C_{10}H_{12}ONCl$. Schwärzt sich beim Erhitzen, ohne zu schm.; ll. in A. — *Pikrat*. F. 144°; ll. in A. — *Phenylthioharnstoff aus dem Aminomethylhydrindon*. F. 181,5°; swl. in A. — *Oxim*, $C_{10}H_{12}ON_2$. Krystalle aus W., F. 145,5°. — Das diazotierte Aminoketon gibt mit CuCl das 6-Chlor-3-methylhydrindon. — *Acetylverb. des Aminomethylhydrindons*, $C_{12}H_{13}O_2N$. Aus dem Aminoketon u. Essigsäureanhydrid. Krystalle aus W., F. 182°; swl. in A. und h. W. — *Benzoylverb. des Aminomethylhydrindons*, $C_{17}H_{15}O_2N$. Aus dem Aminoketon nach SCHOTTEN-BAUMANN. F. 181°; unl. in W., kaum l. in Ä., wl. in A. — *Benzamidomethylisonitrosohydrindon*, $C_{17}H_{14}O_3N_2$. Aus der eben beschriebenen Benzoylverb. in A. mittels Amylnitrit und HCl bei 60°. F. 229° (Zers.); kaum l. in Ä., wl. in A. — *Acetaminomethylisonitrosohydrindon*, $C_{12}H_{12}O_3N_2$. Fängt von 220° an sich zu zers.; Löslichkeitsverhältnisse wie bei der Benzoylverb. — *6-Benzamido-3-methyl-1,2-indandion* (XI.). Aus der entsprechenden Isonitrosoverb. mit Formaldehyd und HCl auf dem Wasserbade. Rotbraunes Krystallpulver aus A. + W., schm. bei 133—135° zu einer tiefroten Fl.; gibt Farberscheinungen, die dem Farbenton nach dieselben sind wie beim Nitromethylindandion, nur etwas schwächer. — *Diphenylhydrazon*, $C_{29}H_{25}ON_5$. Aus dem Benzamidomethylindandion mittels Phenylhydrazin auf dem Wasserbade unter Zusatz von etwas Essigsäure. Rotbraun; schm. zwischen 166 und 170°. — *Chinoxalinderivat*, $C_{23}H_{17}ON_3$. Aus Benzamidomethylindandion und o-Phenylendiamin in Methylalkohol. Dunkelgelb; F. 177—180°; ll. in organischen Lösungsmitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1268—82. 24/6. [26/4.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Walter Friedmann, *Einwirkung von Schwefel auf n-Octan unter Druck*. Beim Erhitzen von n-Octan mit S unter Druck auf 270—280° entstehen in geringer Menge ein *Thiophenderivat*, $C_8H_{12}S$, und eine *Thiophenverb.*, $C_8H_8S_2$. Die B. des Thiophthenkörpers ist in der Weise zu erklären, daß sich das n-Octan in ein Isooctan, $(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$, umlagert, das mit S unter B. des Dimethylthiophthens (s. nebensteh. Formel) reagiert. In entsprechender Weise ist die Entstehung des Thiophenkörpers zu erklären. Für die Umlagerung des *n-Octans* in ein verzweigtes scheint auch das Verhalten des KW-stoffs beim Erhitzen im Rohr ohne Anwendung von S zu sprechen. Ein so behandeltes Octan liefert nämlich bei darauffolgender Destillation zwischen 118 und 127° siedende Fraktionen mit verschiedenen spezifischen Gewichten, woraus auf das Vorliegen von Gemischen geschlossen werden kann. — Erhitzt man 25 g Octan mit 6 g S 24 Stunden im Rohr auf 270 bis 280°, so erhält man unter teilweiser Verkohlung der Masse und B. von H_2S und anderen gasförmigen Prodd. das *Thiophenderivat*, $C_8H_{12}S$, u. das *Thiophthenderivat*, $C_8H_8S_2$, die durch fraktionierte Dest. unter vermindertem Druck getrennt werden. — *Thiopenderivat*, $C_8H_{12}S$. Fl., Kp. 179—180°; $D.^{21}$ 0,9386; zeigt die Indopheninrk. mit einem Stich ins Violette, ebenso die LAUBENHEIMERsche Rk.; gibt mit alkoh. $HgCl_2$ ein Additionsprod., das in einen alkohollöslichen, bei 165 bis 166° schm. Körper u. in einen alkoholunlöslichen, bei etwa 230° schm. Körper zerlegt werden kann. — *Verb.* $C_8H_{10}SBr_2$. Aus der Verb. $C_8H_{12}S$ mittels Bromwasser neben anderen Prodd. Fl., Kp. 250—254°. — Die Verb. $C_8H_{12}S$ ähnelt in ihren Eigenschaften dem Diäthylthiophen von MUHLERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 633). — *Acetylderivat aus der Verb.* $C_8H_{12}S$, $C_{10}H_{14}OS$. Aus der Verb. $C_8H_{12}S$, Acetylchlorid und $AlCl_3$ in PAe. Öl, Kp. 252—254°; $D.^{20}$ 1,205; gibt ein öliges Oxim. — *Propionylderivat aus der Verb.* $C_8H_{12}S$, $C_{11}H_{16}OS$. Fruchtartig riechendes, gelbes Öl, Kp. 260—263°. — *Thiophthenderivat*, $C_8H_8S_2$, Monokline Krystalle aus Methylalkohol, F. 116—117°; meist sll.; zeigt die Indopheninrk. und die



Laubenheimersche Rk.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert gelbgrün. — *Pikrat*, $C_8H_8S_2,C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln aus absol. A. — *Verb.* $C_8H_6Br_2S$. Aus der Verb. $C_8H_8S_2$ und Br in CS_2. Krystalle aus Chlf., F. 170°. — In der Verb. $C_8H_8S_2$ liegt ein Dimethylthiophthen mit unbekannter Stellung der Methylgruppen vor. — Bei 24-stünd. Erhitzen von *n-Octan* (Kp. 124,5—125°; $D.^{18}$ 0,7040) im Rohr auf 280°, erhält man ein Reaktionsprod., dessen zwischen 118 und 127° übergehende Fraktionen mit steigendem Kp. steigendes spezifisches Gewicht zeigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1344—52. 24/6. [5/5.].) Schmidt.

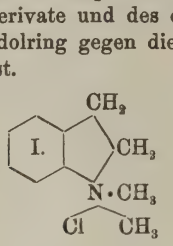
Walter Friedmann, *Einwirkung von Schwefel auf β-Methylnaphthalin unter Druck.* (Vgl. Friedmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 277; C. **1916**. I. 613.) Bei der Einw. von S auf α-Methylnaphthalin überwiegen, je nachdem man die Einschmelzröhren während des Erhitzens alle 12 Stunden öffnet oder geschlossen läßt, schwefelfreie oder geschwefelte Prodd. — *Verb.* $C_{22}H_{14}S_2$. Bei 72-stünd. Erhitzen von α-Methylnaphthalin mit S im Rohr auf 320°, ohne daß die Röhren während der Versuchsdauer geöffnet werden. Nadeln aus Cumol, F. 332°; meist unl. — Beim Erhitzen von β-Methylnaphthalin mit S unter den früher für das α-Methylnaphthalin angegebenen Bedingungen entstehen eine *Verb.* $C_{22}H_{14}S_2$, eine Verb. $C_{22}H_{14}S$, *1,2-Di-β-naphthyläthan* und *β-Dinaphthostilben*, die sich durch Behandeln mit A., Bzl. und Cymol isolieren u. trennen lassen. — *Verb.* $C_{22}H_{14}S_2$. Hellgelbe Nadeln, durch Sublimation erhalten; F. 350°; l. in sd. Cumol, sonst meist unl. — *Verb.* $C_{22}H_{14}S$. Gelbe Blättchen aus Bzl. + A., F. 167°; ll. in Bzl., Chlf., CS_2, swl. in A.; spaltet bei der Einw. von alkoh. KOH keinen S ab. Dieser Verb. dürfte nebenstehende Formel zukommen.

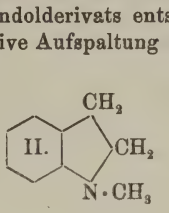


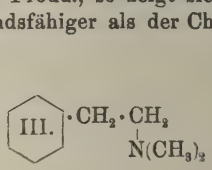
— *1,2-Di-β-naphthyläthan*, $C_{22}H_{18}$. Farblose Nadeln aus Bzl. + A., F. 182°. — *Pikrat*, $C_{22}H_{18} + 2C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Krystalle aus Chlf., F. 198°. — Die von Bamberger und Lotter (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 54; C. **88**. 286) als 1,2-Di-β-naphthyläthan beschriebene Verb. vom F. 253° ist mit dem von Wislicenus und Wren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 509; C. **1905**. I. 728) dargestellten *β-Dinaphthostilben* (F. 254—255°), $C_{22}H_{16}$, identisch. Letzterer KW-stoff gibt ein in roten Nadeln krystallisierendes *Pikrat* vom F. 215°, das 3 Mol. Pikrinsäure enthält. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1352—55. 24/6. [17/5.].) Schmidt.

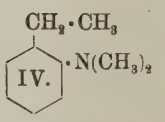
J. v. Braun und **L. Neumann**, *Aufspaltung des Dihydroindolringes durch Reduktion.* Bei der Einw. von Natriumamalgam auf das Dimethyltetrahydrochinoliniumjodid, bezw. -chlorid entstehen, wie v. Braun und Aust (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 501; C. **1916**. I. 707) gezeigt haben, Methyltetrahydrochinolin und γ-Phenylpropyldimethylamin. Der gleiche Reaktionsverlauf wurde bei einigen anderen Chinolinderivaten beobachtet. Da es möglich schien, daß bei gewissen Variationen der Grundsubstanz auch ein reduktiver Angriff auf die Bindung zwischen dem Stickstoff und der cyclisch gebundenen Polymethylenkette erfolgen könnte, haben die Vff. das Verhalten des *Dimethyldihydroindoliniumchlorids* (I.) gegen Natriumamalgam untersucht. In diesem Falle verläuft die Wasserstoffanlagerung tatsächlich gleichzeitig nach den drei theoretisch möglichen Richtungen, indem *N-Methyldihydroindol* (II.), *β-Phenyläthyldimethylamin* (III.) und *o-Äthyldimethylanilin* (IV.) entstehen. Zur Trennung der Basen wird das Gemenge mit Formaldehyd u. HCl behandelt, wobei das Methyldihydroindol in das mit Wasserdampf nicht flüchtige *Diphenylmethanderivat* (V.) übergeht. Die Trennung der beiden anderen Basen erfolgt durch Behandeln mit CH_3J in der Kälte, wobei das Phenyläthyldimethylamin in das bereits bekannte Jodid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot J$ übergeht, während das o-Äthyl-

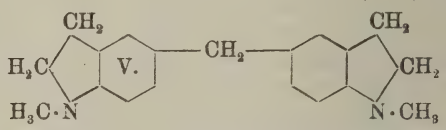
dimethylanilin unverändert bleibt und rein gefällt werden kann. Der Beweis für die fettaromatische Struktur des Phenyläthyldimethylamins wird dadurch erbracht, daß sich das erwähnte quartäre Jodid mit Ag_2O ausschließlich zum Styrol abbauen läßt; die aromatische Struktur des o-Äthyldimethylanilins wird dadurch bewiesen, daß sein Jodmethylat mit Ag_2O die Ausgangsbase zurückliefert, ohne einen KW-stoff abzuspalten. Vergleicht man die Mengen der bei der Spaltung der Chinolinderivate und des obigen Indolderivats entstehenden Prodd., so zeigt sich, daß der Indolring gegen die reduktive Aufspaltung widerstandsfähiger als der Chinolinring ist.











N-Dimethyldihydroindoljodid, $C_{10}H_{14}NJ$. Aus N-Methyldihydroindol und CH_3J auf dem Wasserbade. Krystalle aus A., F. 195—196°; sll. in W., zl. in A. — Führt man das Jodid mittels AgCl in das Chlorid über und behandelt die wss. Lsg. des letzteren mit Natriumamalgam auf dem Wasserbade, so erhält man ein braunes Öl, das mit salpetriger S. eine lebhafte Färbung gibt, die Malachitgrünreaktion zeigt, unscharf bei 88—97° (16 mm) siedet und unscharf schm. Salze liefert. Nach der Behandlung mit Formaldehyd und HCl auf dem Wasserbade gibt das ölige Prod. beim Zusatz von Alkali und Durchleiten von Wasserdampf im Destillat ein basisches Öl, während als Hauptprod. ein dickes, beim Erkalten zu einer bernsteinähnlichen M. erstarrendes Öl zurückbleibt. Es zeigt in essigsaurer Lsg. mit PbO_2 die intensive Färbung des MICHLERschen Hydrols und ist als das Diphenylmethanderivat V. anzusehen. Läßt man auf das mit Wasserdampf flüchtige Öl CH_3J in Ä. unter Eiskühlung einwirken, so scheidet sich das *β-Phenäthyltrimethylammoniumjodid* aus, das bei der Behandlung mit Ag_2O und nachfolgender Dest. Trimethylamin und Styrol liefert. Aus dem äth. Filtrat des quartären Jodids erhält man durch Ausschütteln mit verd. SS. und Freimachen mit Alkali das *o-Äthyldimethylanilin* (IV.). Anilinähnlich riechende Fl., $Kp._{19}$ 87—88°; $Kp._{747}$ 196—197°; läßt sich durch salpetrige S. nicht nitrosieren; kondensiert sich nicht mit Benzaldehyd in Ggw. von $ZnCl_2$. — $PtCl_4$-Salz, $C_{20}H_{32}N_2Cl_6Pt$. Lachsfarben; schwärzt sich bei 270°, zers. sich bei 273—275°; l. in h. W. — *Pikrat*, $C_{18}H_{18}O_7N_4$. F. 145°. — *Jodmethylat*, $C_{11}H_{18}NJ$. Krystalle aus A. + Ä., F. 162—164°; liefert bei der Behandlung mit Ag_2O und nachfolgender Dest. o-Äthyldimethylanilin zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1283—87. 24/6. [28/4.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

Hans Truttwin, *Über Anthocyane und ihre Beziehungen zu den Flavonfarbstoffen.* Zusammenfassende Übersicht über die Ergebnisse der WILLSTÄTTERschen Arbeiten vgl. LIEBIGS Ann. **401**. 189; **408**. 1; C. **1914**. I. 672; **1915**. I. 735. (Chem.-Ztg. **40**. 478—80. 31/5.)

POSNER.

Physiologische Chemie.

Oscar Loew, *Über das Verhalten des Zellkernes zu verschiedenen Giften.* Zu derartigen Unters. sehr geeignet sind Spirogyren, besonders Spirogyra majuscula, deren linsenförmiger Kern fast in jeder Zelle gut sichtbar ist. Beim Absterben kann der Zellkern sich in zwei Formen kontrahieren, der kugeligen oder der seitlichen. Jene ist die gewöhnliche, diese auf besondere Fälle der Giftwirkung beschränkt und charakteristisch für die Wrkg. kalkfällender Salze, von denen früher Kaliumoxalat und NaF geprüft wurden. Ebenso stark wie Oxalat wirken $Na_4P_2O_7$ und $NaPO_3$, weit langsamer und nur bei höherer Konzentration K_2HPO_4, K_2CO_3 und Trikaliumcitrat. Danach ist die Folgerung nicht von der Hand zu weisen, daß die bei Wirbeltieren konstatierte starke Giftwirkung von *Pyro-* und *Metaphosphorsäure* wenigstens großenteils auf Entziehung von Ca aus den Zellkernen beruht. — K_2SO_4 und Dikaliumtartrat wirken selbst bei 0,5% längere Zeit gar nicht ein. Saure Salze und SS. führen beim Abtöten des Kernes gewöhnlich zur kugeligen Kontraktion. — *Mg-Salze* wirken nur langsam, aber in ähnlicher Art wie Oxalat. Ihre Wrkg. wird durch K-Salze nur verzögert, wahrscheinlich durch B. schwerer reagierender Doppelsalze, und nur durch Ca-Salze verhindert. Sie dürfte daher auch auf Verdrängung von Ca beruhen. — In Lsgg. von Ca-Salzen unter Ausschluß anderer Salze bleiben die Zellen auffallend lange am Leben. (Biochem. Ztschr. **74**. 376—87. 18/5. [16/3.].) SPIEGEL.

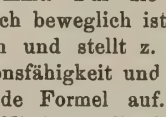
Oskar Baudisch, *Über Nitrat- und Nitritassimilation.* VIII. *Über Cholera.* I. (VI. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 175; C. **1914**. I. 1093. — VII. Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 612 [Aufsatzteil].) Durch Verss. mit Pseudomonas europae und Nitrococcus sollte geprüft werden, ob auch bei bakteriellem Abbau von Nitraten das bei Lichtreduktionen vom Vf. nachgewiesene Zwischenprodukt NOH (*Stickstoffsäure* oder Nitroxyl) entsteht. Dafür spricht die gleichartige Zus. der Gärungsgase, sowie die B. von Spuren HCN in beiden Fällen. Während des Krieges mußten diese Verss. abgebrochen werden, doch fand sich Gelegenheit zu solchen mit Cholerakulturen. Die Choleravibronen sind typische Nitritbildner und vermögen N_2O_3 auch aus Eiweißamin-N. durch Oxydation zu bilden, wie an völlig nitrat- und nitritfreien Kulturen in Peptonwasser oder auch in anorganischen Substraten erwiesen wurde. Das aus NaOH-alkal. Fl. nach dem Verf. von ABDERHALDEN erhaltene Destillat, nach Indol und NH_3 riechend, gab auf Zusatz von S. Nitrosoindolreaktion, andere Rkk. auf N_2O_3 aber erst, nachdem das Indol durch Schütteln mit Chlf. entfernt war. Das Auftreten von N_2O_3 im Destillat ist nur so zu erklären, daß NO ausgetrieben wurde, als dessen Quelle Stickstoffsäure angenommen wird. Wurden bei der Vakuumdest. vier Saugflaschen mit wenig W. eingeschaltet, so ergab sich zuweilen auf Zusatz von Indol und S. in der letzten violettstichige Rötung, dann Trübung, was als eine Rk. von *Aldoximen* erkannt wurde. Ferner wurde nach Bebrüten von neutralisierter oder schwach angesäuerter Peptonkultur in der durchgeblasenen Luft *HCN* nachgewiesen. — Die beim Ansäuern einer Cholerapeptonkultur entstehenden Färbungen enthalten neben Nitrosoindol noch andere weinrote bis violette Farbstoffe, offenbar Indylmethanfarbstoffe (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **94**. 132; C. **1915**. II. 859). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1148—58. 20/5. [13/4.] Hamburg. Bakteriolog. Lab. des Tropeninst.) SPIEGEL.

Oskar Baudisch, *Über Nitrat- und Nitritassimilation.* IX. (VIII. vgl. vorsteh. Ref.) Reine, frisch destillierte *Aldoxime* geben mit wss. *Indollsg.* und S., ebenso wie Aldehyde, beim Stehen rein weiße Trübung, aber die in der vorigen Mitteilung

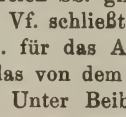
erwähnte Rotfärbung, wenn das Gemisch von Aldoxim und Indollsg. vor dem Zusatz von S. einige Zeit mit Alkali behandelt oder mit ultraviolettem Licht bestrahlt war. Die gleiche Behandlung der Aldoximlösung für sich und nachträglicher Zusatz von Indol, dann von S. (nur in dieser Reihenfolge!) ergibt schwächere Färbung. Es muß eine Umwandlung der Aldoxime in einen neuen Zustand erfolgen, die durch S. rückgängig gemacht wird. Dieser labile Zustand gleicht in jeder Beziehung dem des Nitromethans in alkal. Lsg., der ebenfalls auch durch Belichtung herbeigeführt werden kann und u. a. sich auch in der B. von als Mono-, Di- und Triindylmethanfarbstoffe zu deutenden Färbungen mit Indol (Ztschr. f. physiol. Ch. **94**. 132; C. **1915**. II. 859) ausdrückt. Die Reaktionsfähigkeit dieser labilen Zustände sucht Vf. durch Formeln nach dem Vorbilde von WERNER und PFEIFFER darzustellen. Bei der längeren Belichtung von Acetaldoxim entsteht in der Hauptsache Acetamid, bei der von Formaldoxim ein eigentümlich nach frischen, zerquetschten, grünen Pflanzen riechendes Amin. Gleiche Wrkg., wie durch fortgesetzte Belichtung, erhält man bei Nitromethan und den Aldoximen auch ohne solche durch *Oxanthron*, das in schwach alkal. Lsg. vorübergehend H_2O_2 erzeugt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1159—67. 20/5. [13/4.] Hamburg. Wissenschaftl.-chem. Lab. der Firma BEIERSDORF & Co.) SPIEGEL.

Oskar Baudisch und **Gabriel Klinger**, *Über Nitrat- und Nitritassimilation.* X. (IX vgl. vorsteh. Ref.) Wie früher mitgeteilt wurde, entwickeln Systeme, wie $KNO_2 + CH_2O +$ Licht oder $KNO_3 + CH_2O + MgCO_3 +$ Licht, Gase, die je nach Konzentration der Lsgg. und Art der Lichtquelle in der quantitativen Zus. variieren, qualitativ aber stets gleich sind, wesentlich aus N_2O und H_2 bestehen, keinen freien N_2 enthalten. Ähnlich zusammengesetztes Gas entsteht auch bei Belichtung von formaldehydischer Nitromethanlösung. Wird aber statt KNO_3 $Mg(NO_3)_2$ verwendet, so enthält das „Lichtgas" bei Tageslicht fast ausschließlich N_2O und N_2, bei Hg-Licht neben diesen auch H_2 und erhebliche Mengen CO. Formaldehydische Aldoximlösung liefert mit Hg-Licht N_2, H_2 und CO. *Mg* kann also eine besondere Rolle, offenbar durch Aktivierung des H, spielen, aber offenbar auch nur in einer besonderen Form ($MgCO_3$ ist ja unwirksam), wahrscheinlich in Form eines Komplexsalzes oder inneren Komplexsalzes. Eine solche Rolle kommt vielleicht auch dem Mg im Chlorophyll zu. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1167 bis 1176. 20/5. [13/4.] Zürich. Chem. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

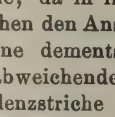
Oskar Baudisch, *Über Nitrat- und Nitritassimilation.* XI. (X. vgl. vorst. Ref.) Aus den Ergebnissen lichtchemischer u. reinchemischer Verss. geht ein großer Unterschied zwischen Nitrat- u. Nitritsauerstoff hervor, der in den alten Formeln nicht zum Ausdruck kommt. Für die freien SS. gilt nicht das gleiche, da in ihnen der O außerordentlich beweglich ist. Vf. schließt sich im wesentlichen den Anschauungen WERNERS an und stellt z. B. für das ANGELIsche Salz eine dementsprechende, seine Reaktionsfähigkeit und das von dem der Hyponitrite abweichende Verhalten verdeutlichende Formel auf. Unter Beibehaltung der Valenzstriche würde für Nitrate und Nitrite vielleicht die folgende Formulierung den experimentellen Ergebnissen entsprechen:



Metallnitrat



Alkalinitrit



Schwer- u. Edelmetallnitrit.

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1176—82. 20/5. [13/4.] Zürich. Chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

H. Sachs, *Über die Ausflockung von Mastix durch Liquor cerebrospinalis.* EMANUEL (Berl. klin. Wchschr. **52**. 792; C. **1915**. II. 560) hat gezeigt, daß sich bei der Unters. des Liquor cerebrospinalis nach LANGE die kolloidale Goldlsg. durch eine Mastixemulsion ersetzen läßt. Es werden die Ergebnisse einer Nachprüfung und von Vergleichsbestst. mit der WASSERMANNschen Rk. mitgeteilt. Es zeigte sich, daß schon geringe Abweichungen in der Herstellungsweise der Mastixemulsion genügen, um zu wesentlichen Unterschieden zu führen. Mit der langsameren Art der Mastixverdünnung nimmt die Stärke der Rk. fortschreitend zu. NaCl scheint als verstärkender Faktor zu wirken. Beim Vergleich mit der WASSERMANNschen Rk. zeigte sich, daß die Mehrzahl der untersuchten Lumbalfll. eine Übereinstimmung beider Rkk. aufwies. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 690—93. 19/6. Frankfurt a. M. Kgl. Inst. f. experimentelle Therapie.) BORINSKI.

W. E. Dixon und **W. D. Halliburton**, *Die Cerebrospinalflüssigkeit. IV. Kreislauf.* (III. vgl. Journ. of Physiol. **48**. 317; C. **1914**. II. 1059.) Schon die in der früheren Literatur enthaltenen Ergebnisse weisen auf intimen Zusammenhang der Cerebrospinalflüssigkeit mit dem Blutstrom, nicht aber mit dem Lymphgefäßsystem, hin. Dies wird durch Verss. mit physiologisch leicht nachweisbaren Substanzen bestätigt, die nach Injektion in den Cerebrospinalraum schnell im Blute, nicht aber in den Lymphkanälen erscheinen. Das schnelle Auftreten in jenem gilt besonders für leicht diffundierende Substanzen (Adrenalin, Nicotin, Atropin) und bei Einführung in die Gegend unterhalb des Gehirns. Nichtdiffusible Substanzen, wie Proteine, rufen dagegen von der Cerebrospinalflüssigkeit aus nicht die gewohnten Wrkgg. hervor, solche von mittlerer Molekulargröße, wie Sekretin, nur in mäßigem Grade. Danach kann die alte Annahme, daß an der Gehirnbasis offene, mit Klappen versehene Durchgänge zu den großen Venen führen, nicht aufrecht erhalten werden, muß der Übergang vielmehr durch Diffusion erfolgen. Diese geht wahrscheinlich vor sich in den Venenbogen durch die von WEED beschriebenen mkr. Fasern, doch ist sie auch durch die dünnen Wände der Blutgefäße im Zentralnervensystem, entsprechend der Ansicht von MOTT, möglich. Es wird angenommen, daß auf gleichem Wege die Cerebrospinalflüssigkeit selbst ihren Abfluß findet. Farbstoffe, die ihr zugesetzt wurden, vermögen indessen dem Verlaufe gewisser intercranialer Nerven, besonders des Olfactorius, entlang zu wandern. In den Spinalnerven außerhalb des Markkanals und in der Lymphe des Ductus thoracicus konnten sie nicht entdeckt werden. Diffusion vom Blute zur Cerebrospinalflüssigkeit findet nur für wenige wirksame Substanzen und auch da nur in fast zu vernachlässigendem Grade statt; das sezernierende Epithel der Choroidea schützt so die Gewebselemente des Zentralnervensystems. Die frühere Angabe, daß Pituitariaextrakt nicht direkt auf die Sekretion der Choroidea wirkt, wird gegenüber WEED und CUSHING (Amer. Journ. Physiol. **36**. 77; C. **1915**. II. 35) bestätigt. Diese haben den durch Kontraktion der Bronchiolen bedingten asphyktischen Zustand bei ihren Verss. nicht ausgeschlossen, und dieser ist ein Reizmittel für die betreffende Sekretion. (Journ. of Physiol. **50**. 198—216. 29/2. London. King's College. Physiolog. u. Pharmakolog. Labb. Cambridge. Pharmakolog. Lab.) SPIEGEL

A. V. Sahlstedt, *Die Schleimsubstanz des Pferdeharns.* Pferdeharn enthält Schleim sowohl aufgelöst, als auch in Form gelatinöser Massen. Beide haben qualitativ gleiche Eigenschaften. Zur gemeinsamen Isolierung ist am besten lange Dialyse nach Ansäuerung mit Essigsäure, wiederholte Lsg. des Nd. in alkal. Fl. und Wiederfällung mit der S., dann Waschen mit W., A. usw. Die so gewonnene Substanz ist ein Glykoproteid mit den allgemeinen Eigenschaften der Mucine, Zus. durchschnittlich 49,5% C, 6,4% H, 12,1% N, 1,9% S, 30,1% O; der Kohlenhydrat-

komplex scheint, als Glykosamin berechnet, ca. 30% zu betragen. Neben diesem *Mucin* finden sich im n. Pferdeharn auch *Chondroitinschwefelsäure* und wahrscheinlich auch *Nucleinsäure* in kleinen Mengen. Durch alle diese Substanzen ist unter günstigen Umständen Vortäuschung von Nuclosalbumin, bezw. Mucin möglich. — Analytisches. Die Best. von C und H erfolgte durch Verbrennung im O_2-Strom in einem nur mit körnigem CuO beschickten Rohr, aber in einem langen Glühschiffchen nach Mischung mit einer reichen Menge pulverisiertem $PbCrO_4$. In Gemischen von Zucker und Cystin wurden so brauchbare Werte erhalten. — Für die Best. des S wird eine Ausführung des CARIUSschen Verf. in Anlehnung an EMICH u. DONAU (vgl. DONAU, Monatshefte f. Chemie **33**. 169; C. **1912**. I. 1861) beschrieben. (Skand. Arch. f. Physiol. **34**. 183—216. 30/5. 1916. [13/10. 1915.] Stockholm. Physiolog.-chem. Inst. der Tierärztl. Hochschule.) SPIEGEL.

J. N. Langley, *Skizze des Fortschritts der Aufklärung betreffs des autonomen Nervensystems im achtzehnten Jahrhundert.* Bericht über die wichtigsten Entdeckungen und Ansichten des angegebenen Zeitraums mit Literaturangaben. (Journ. of Physiol. **50**. 225—58. 15/5.) SPIEGEL.

M. Hindhede, *Ernährungsversuche mit grob zerquetschtem Weizen.* Vf. sieht eine Gefahr in der zunehmenden Verfeinerung des Mehles durch Ausmahlen und Sieben (vgl. Skand. Arch. f. Physiol. **28**. 165; C. **1913**. I. 2052), besonders durch den damit einhergehenden Verfall der Zähne. Ob demgegenüber der Vorteil durch bessere Ausnutzung der Nahrung groß genug ist, soll durch die vorliegenden Verss. geprüft werden, bei denen zwei Versuchspersonen ca. 7 Monate lang ausschließlich mit aus grob gequetschtem Weizen erbackenem Brot u. Margarine ernährt wurden. Beide blieben im Gewicht annähernd gleich und bei gutem Gesundheitszustand. Von dem gereichten Brote wurden nicht ausgenutzt 25% des Eiweiß und 33% der Pentosane und Hemicellulosen, während diese Zahlen bei Ernährung mit gewöhnlichem Weizenbrot 15, bezw. 25% betragen. In beiden Fällen ist die Stärke vollständig verdaulich, die Rohfaser vollständig unverdaulich. Der Verlust an Gesamtcalorien bei Benutzung des nur gequetschten Kornes gegenüber dem bei vermahlenem beträgt nur $^1/_{30}$ des Nährwertes. (Skand. Arch. f. Physiol. **33**. 263—90. 30/5. [1/3.] Kopenhagen.) SPIEGEL.

Joh. Feigl, *Über das Auftreten von Hämatin im Blute bei Vergiftung mit Chloraten.* In einem Falle schwerer Selbstvergiftung mit $KClO_3$ wurde neben *Methämoglobin* auch Hämatin im Blute zweifellos nachgewiesen, das nach SCHUMM (Ztschr. f. physiol. Ch. **80**. 1; C. **1912**. II. 1685. — Ztschr. f. physiol. Ch. **97**. 32) auch nach anderen Methämoglobinbildnern auftreten kann, vom 6. Tage auch *Bilirubin* und in größerer Menge *Urobilin*. In Tierverss. konnte Hämatin nach Darreichung von Chlorat nachgewiesen werden an Katzen bei akuter, schwerster, letaler Vergiftung mit kurzem und etwas längerem (bis 24 Stunden) Verlauf, bei subakuter, die sich bis zwei Wochen hinzog, und auch bei mäßiger Verabreichung, ferner an Hunden bei geringen, etwa der unteren Grenze nach KOBERT entsprechenden chronischen Gaben, die keine schwereren Erscheinungen hervorriefen. Das Hämatin erscheint als das weit vorherrschende Zerfallprod. des Oxyhämoglobins, das nicht etwa nur nachträglich, sondern meist annähernd gleichzeitig mit Methämoglobin auftritt.

In dem Vergiftungsfalle war Chlorat im Blute bis zum 5. Tage nachzuweisen. Der Harn enthielt wochenlang Blut und Blutfarbstoff, anfänglich nur Methämoglobin und Hämatin, erst spät Oxyhämoglobin. Die Chloratausscheidung im Harn dauerte, zuletzt spurenweise, bis zum 7. Tage; im ganzen wurde auf diesem Wege

die Ausscheidung von 20,5 g aufgefunden. Die D. des Harnes sank sofort, hielt sich meist um 1,008, häufiger auf 1,006 und selbst 1,004 sinkend, die Mengen waren bis zum 7. Tage meist weit unter 1000. (Biochem. Ztschr. **74**. 394—413. 18/5. [22/3.] Hamburg-Barmbeck. Chem. Lab. des Allgemeinen Krankenhauses.) SPIEGEL.

Walter Arnoldi, *Das Verhalten des Blutzuckers bei CO_2-Bädern.* Im Kohlensäurebad findet eine künstliche Vermehrung des CO_2-Gehaltes des Blutes statt. Blutzuckerunterss. ergaben eine Steigerung der Werte schon nach 10 Minuten Einw. des Gasbades bei einer Temp. des letzteren unter 34°. Zur Annahme einer tatsächlich vorhandenen Hyperglykämie genügen zwar die Beststt. der Blutzuckerwerte nicht, doch kann als physiologische Wrkg. der CO_2-Bäder unter anderem eine Mobilisierung des Zuckers — in erster Linie aus der Leber — angenommen werden. Auf die Konsequenzen, die aus diesen Ergebnissen für die Indicationen der CO_2-Bäder zu ziehen sind, wird hingewiesen. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 619—20. 5/6. Berlin. II. med. Klinik d. Kgl. Charité.) BORINSKI.

B. Galli-Valerio, *Neue Beiträge zur Biologie und zur Bekämpfung der Läuse.* Die Unterss. beziehen sich auf Kopfläuse. Diese stechen nicht nur den Menschen, sondern auch verschiedene Tiere. Hunger vertragen sie um so länger, je niedriger die Temp. ist. Sie können aktiv weit wandern und so von einem infizierten Menschen auf erhebliche Entfernungen Übertragungen bewirken. Ausgehungerte Kopfläuse suchen das Licht, vollgesogene meiden es. Gegen Druck, Wasser, Frost und viele Chemikalien sind die Tiere sehr widerstandsfähig, sehr empfindlich dagegen gegen h. Luft, Dampf und sd. W. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **78**. 37—43. 9/5. Lausanne. Hygien.-parasitolog. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Alexander Friedmann, *Physikalische und chemische Mittel bei der Bekämpfung der Kleiderlaus in den Kleidern.* Kurze Zusammenstellung über die hauptsächlichsten Erfahrungen mit Dampf, h. Luft, SO_2 und CS_2. Die ersten beiden wirken gut, haben aber die bekannten Nachteile für gewisse Stoffe. Bessere Pelzsorten, wie Opossum und Persianer, halten auch trockene Hitze von 80° nicht immer aus. Die Insektenpulver sind ganz wirkungslos. Eine gewisse Abneigung der Läuse gegen Seide wurde auch vom Vf. durch verschiedenartig angeordnete Verss. festgestellt. Zur völligen Abtötung von Läusen und Nissen durch SO_2 ist stärkere Konzentration, als meist angegeben, erforderlich, mindestens 65,5 g in 1 cbm bei 21° und 4 Stdn. In CS_2 hat man bei der Konzentration von 100 g (77 ccm) für 1 cbm Luftraum ein gutes unschädliches Mittel, bei dem die Bleichwirkung des SO_2 und das lange Haften des Geruches fortfallen, das aber natürlich mit den gebotenen Vorsichtsmaßnahmen zu handhaben ist. (Chem.-Ztg. **40**. 518—19. 14/6. Königsberg i. Pr.) SPIEGEL.

Albrecht Hase, *Experimentelle Untersuchungen zur Frage der Läusebekämpfung.* (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **77**. 153; C. **1916**. I. 220.) Es sollte ermittelt werden, in welcher Zeit und bei welcher Konzentration Läuse und Nissen durch chemische Mittel sicher zu Grunde gehen. Ferner werden die Ergebnisse von Verss. mitgeteilt, die mit im wesentlichen physikalischen Mitteln, verminderter Luftdruck und Temperatursteigerung, durchgeführt wurden. Von chemischen Mitteln wurde geprüft: Kresolseifenlsg., Carbolsäure, Kresolnatronlsg., Schmierseife, Sublimat, Holzessig, Formalin. Die Ergebnisse der sehr umfangreichen Verss. sind in Tabellen wiedergegeben. Aus ihnen geht hervor, daß zur allgemeinen Bekämpfung eigentlich nur die Kresole u. Carbole in Betracht kommen. Die Verss. mit physikalischen Mitteln führten zu dem Ergebnis, daß die Ver-

minderung des Luftdruckes und die damit verbundene schnellere Feuchtigkeitsentziehung, sowie die Einw. von Formalindämpfen nur eine untergeordnete Bedeutung besitzt. Den wesentlichen Einfluß übt die erhöhte Temp. aus. Der Arbeit ist ein erschöpfendes Literaturverzeichnis über die Arbeiten, welche den behandelten Gegenstand betreffen, angefügt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 81 319—67. 14/6. Jena.) BORINSKI.

Karl Marek, *Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen über den Einfluß des Ozons auf den tierischen Organismus*, Zweck der Verss. war, den Einfluß des Ozons auf das Säugetierblut mit normalem, sowie mit möglichst minimalem Hämoglobingehalt und ferner die Wrkgg. des Ozons auf die Gewichtszu- und -abnahme der Tiere, im Vergleich mit in gewöhnlicher atmosphärischer Luft lebenden Kontrolltieren, festzustellen. Die Ergebnisse der angestellten Unterss. lieferten den Beweis daß die mit Ozon behandelten Tiere an ihrer Gesamtentw. leiden; daß das Ozon als giftiges Gas höchst schädlich wirkt. Während der Ozonisierung konnte beobachtet werden, daß die Tiere sich nicht wohl fühlten. Empfindlichere Individuen bekamen starken Husten. Bei allen Tieren sah man nach 10—15 Minuten langer Behandlung eine sehr starke Sekretion aus der Nasenhöhle. Wenn man die Tiere nach längerer Ozonbehandlung tötet, kann man alle Merkmale der Vergiftung wie bei Brom, Chlor oder SO_2 feststellen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **81**. 221 bis 226. 14/6.) BORINSKI.

H. Leo, *Über die Bekämpfung von Darmentzündungen durch lösliche Kalksalze* Es wird über Tierverss. berichtet, durch welche die Wirksamkeit der Kalksalze bei entzündlichen Darmkrankheiten erprobt werden sollte. Es zeigte sich, daß die Entzündung der Darmwand durch die Kalkzufuhr unterdrückt wurde. Die Kalktherapie wäre demnach bei allen Formen von Enteritis (auch bei Cholera) und geschwürigen Prozessen im Darm, also auch bei Dysenterie, Typhus und ev. auch bei Darmtuberkulose indiziert. Als Darreichungsform kommt $CaCl_2$ in 5%ig. Lsg. Calc. lactic und Calc. glycerinophosphoricum innerlich genommen in Betracht. $CaCl_2$ kann auch in 1—2%ig. Lsgg. zu Darmeinläufen angewendet werden. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 613—14. 5/6. Bonn.) BORINSKI.

Yasuo Ikeda, *Einige Versuche über Antagonismus zwischen gewissen Drogen* Vf. hatte beobachtet, daß die Wrkg. von Physostigmin durch vorhergehende Anwendung von Curare oder Nicotin vermindert oder ganz aufgehoben wird. Da Coniin, Spartein und Gelseminin in gewisser Beziehung ähnlich wie Nicotin und Curare wirken, wurden auch sie zu den Verss. herangezogen, die am isolierten Kaninchendünndarm in warmer RINGERscher Lsg. ausgeführt wurden. *Curare* und *Coniin* erregen den glatten Muskel und verursachen leichte Zunahme des Tonus. *Nicotin* wirkt in kleinen Gaben ähnlich, in größeren ist die Erregung sehr vorübergehend, nur in einer augenblicklichen Kontraktion sich äußernd, dann folgt schnell die Erregung der sympathischen Ganglienzellen, damit deutlicher Tonusverlust und Behinderung der Pendelbewegungen. *Spartein* und *Gelseminin* wirken im letzteren Sinne. Alle fünf hindern, vorher angewendet, die Wrkg. des *Physostigmins*; die hierfür notwendigen Mengen sind bei den einzelnen Darmstücken verschieden. Nach Physostigmin angewendet, vermindern sie schnell den durch dieses gesteigerten Tonus und stellen die Pendelbewegungen wieder her. Bei gemeinsamer Anwendung tritt entweder gar keine Wrkg. ein (Curare + Physostigmin), oder die Wrkgg. beider Antagonisten treten nebeneinander und mit gegenseitigen Störungen auf. Bei Spartein (vielleicht auch Gelseminin) beruht die Unwirksamkeit

von Physostigmin wahrscheinlich darauf, daß es den Muskel unerregbar macht. (Journ. of Physiol. **50**. 217—24. Cambridge. Pharmakolog. Lab.) SPIEGEL.

D. T. Barry, *Uteruskontraktionen und Ovarienextrakt.* Beobachtungen an einer Katze im Anfang der zweiten Hälfte der Trächtigkeit zeigen deutliche Zunahme der Kontraktionshäufigkeit unter der örtlichen Wirkung von Ovarienextrakt. Örtliche Anwendung von solchem steigerte den Umfang der Bewegung, Injektion in die Blutbahn deren Häufigkeit und Stärke. Stets war der Muskeltonus vermehrt. Änderung des Druckes im Foetalsack hatte eine gewisse Wrkg. auf die Kontraktionen, die, besonders bei steigendem Druck, für einige Zeit kräftiger auftraten. Wurde durch Anzapfen des Sackes der Druck vermindert, so wurde nur der Muskeltonus vorübergehend herabgesetzt. (Journ. of Physiol. **50**. 259—64. 15/5. Cork. University College. Physiolog. Lab.) SPIEGEL.

Ernst Sieburg, *Zur Biologie aromatischer Arsenverbindungen.* Vf. erörtert zunächst die Fragen: Wirken die aromatischen Arsenverbb. qualitativ und quantitativ wie arsenige S. u. ist die parasitentötende Wrkg. der Toxizität proportional? Studiert wurden diese Fragen bei der Reihe der Phenylarsinsäure, Oxyphenylarsinsäure, Aminophenylarsinsäure, Phenylglycinarsinsäure, 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure, Phenylarsinsäure-4-carbonsäure (Benzarsinsäure), 3-Amino-p-benzarsinsäure. Als Ergebnis der Erörterungen kann gelten, daß die toxische Wrkg. der aromatischen Arsenikalien sich qualitativ überall als Arsenwrkg. zu erkennen gibt. Dem Grade ihrer Giftigkeit nach zusammengestellt, in Hundertstel Milligrammolekülen auf 1 kg Maus bezogen, ergibt sich folgendes Bild:

	—$As(OH)_2$: O	—As=O	—As=As—
4-OH	305	2	30
4-NH_2	115	2	50
4-$NH \cdot CH_2 \cdot COOH$	900	20	315
3-NH_2 / 4-OH	530	8	90
4-COOH	270	2	25
3-NH_2 / 4-COOH	640	—	60

Toxizität der As_2O_3 pro kg Maus = 10, d. h. $^{10}/_{100}$ Milligrammoleküle (= 10 mg As_2O_3) wirken minimal letal oder werden maximal ertragen. In keiner dieser Verbb. entspricht die Toxizität dem Arsengehalt, bezogen auf den der As_2O_3 als Vergleichswert, sie ist bald größer, bald kleiner als diese. Bezüglich der parasiticiden Eigenschaften der aromatischen Arsenverbb. hat sich herausgestellt, daß in vitro nur die Arsenoxyde parasitentötend wirken. Die Behauptung, daß durch den Eintritt der Aminogruppe in das Mol. der parasiticide Charakter gewissermaßen erst entwickelt wird, ist ebenso unrichtig, wie die Behauptung, daß durch die Ggw. der Aminogruppe allein die Toxizität sinkt. Es kann daher nur mit Einschränkung gesagt werden, daß die parasiticide Wrkg. mit der Toxizität direkt Hand in Hand geht, vielmehr muß diese Eigenschaft als spezifisch der Atomgruppierung —As=O, wie sie auch in der arsenigen S. existiert, vorbehalten bleiben.

Es werden sodann die Theorien des Wirkungsmechanismus der aromatischen Arsenikalien besprochen, wobei Vf. zu folgendem Ergebnis kommt. Die Bedingungen für das Verschwinden der Parasiten aus dem Blute bei der Behandlung mit aromatischen Arsenikalien werden jedenfalls erst im Organismus geschaffen.

Für die Beurteilung, worin diese Bedingungen bestehen, reichen unsere Kenntniss der pharmakologischen Wrkgg. dieser Substanzen noch nicht aus. Vor allen Dinge ist es erforderlich, die Schicksale dieser Arsenverbb. im Organismus kennen zu lernen, namentlich festzustellen, in welchem Maße durch Oxydation und hydrolytische Spaltung aus ihnen As in Form von As_2O_3 abgespalten wird.

Nach NIERENSTEIN wird das *Atoxyl* im Pferdeharn teils als freies, d. h. ionisiertes As, teils unverändert, teils als *p-Oxyphenylarsinsäure* und *Oxycarbamidophenylarsinsäure* ausgeschieden. Die von NIERENSTEIN für die B. der Oxycarbamidophenylarsinsäure gegebene Erklärung hält Vf. nicht für einwandfrei. Verständlicher ist die Annahme, daß die intermediär gebildete Aminooxyphenylarsinsäure sich mit Harnstoff kondensiert, aus welcher Verb. dann NH_3 unter B. der Oxycarbamidophenylarsinsäure austritt.

Die Unters. des Harns der in der Rostocker Dermatolog. Univ.-Klinik stationär zum ersten und zu wiederholtem Male intravenös mit Alt-*Salvarsan* behandelten Luetiker ergab, daß in den beiden ersten Tagen kein unverändertes Salvarsan ausgeschieden wird, sondern eine Aufspaltung des Mol. stattfindet. Nachgewiesen wurden *p-Aminophenol*, *o-Aminophenolschwefelsäure*, *Carbonyl-o-aminophenol* (Oxycarbanil), *Oxyaminophenylarsinsäure*, *Oxyphenylarsinsäure*, Arsensäure und arsenige Säure. Die Sprengung des Arsenobenzolmoleküls ist ein rein oxydativer Vorgang während die Desaminierung der Oxyaminophenylarsinsäure zur Oxyphenylarsinsäure als eine Hydratation, verbunden mit Reduktion, aufgefaßt werden muß Durch eine Art Hydrolyse werden die Arsinsäuren in ihre aromatischen, arsenfreien Komponenten und in Arsensäure gespalten. Letztere S. wird zu arseniger S. reduziert und diese wiederum zu Arsensäure oxydiert, so daß zwischen beiden SS. ein gewisser Gleichgewichtszustand herrscht. Der aromatische Komplex, das o-Aminophenol, erleidet zu einem kleinen Teil eine Umlagerung zu p-Aminophenol, während das weit weniger giftige o-Aminophenol in bekannter Weise vor der Ausscheidung aus dem Körper erst gepaart wird. Das Carbonyl-o-aminophenol kann als Paarungsprod. des o-Aminophenols mit Harnstoff aufgefaßt werden. Die Menge des ausgeschiedenen anorganischen As ist viel geringer, als der Menge an auskrystallisiertem Carbonyl-o-aminophenol, ganz abgesehen von dem freien p-Aminophenol u. dem mit H_2SO_4 gepaarten o-Aminophenol, entsprechen würde. Es muß hieraus geschlossen werden, daß das Salvarsanmolekül zwar sofort nach seiner Einführung in den Organismus gespalten wird, daß aber nur die rein aromatische Aminophenolkomponente in den ersten Stunden nahezu quantitativ ausgeschieden wird, während der größte Teil des As in irgend einer Form im Organismus verbleibt. In den beiden ersten Tagen wurden nämlich nur etwas über 40% des As des Salvarsans durch den Harn ausgeschieden.

Der Harn der beiden ersten Tage eines mit *Arsenobenzoesäure* subcutan behandelten Kalbes, in dem 45—65% des eingeführten As wieder ausgeschieden worden waren, enthielt *p-Benzarsinsäure*, eine *Hippurarsinsäure*, $C_9H_{10}O_6NAs$, prismatische, stumpfe, ziemlich hygroskopische Nadeln aus absol. A. + Ä., sll. in k. W. und k. verd. HCl, l. in A., unl. in Ä. und Bzl., freie Benzoesäure und *freie Glucuronsäure*. In dem Auftreten von freier Benzoe- u. Glucuronsäure sieht Vf. vorläufig ganz allgemein eine Störung von Paarungsvorgängen. Offenbar hat der Organismus das Bestreben, die Arsenobenzoesäure via Benzarsinsäure mit Glykokoll zu Hippurarsinsäure zu paaren. Die gefundene Benzarsinsäure muß als der Paarung entgangen angesehen werden.

3-Aminoarsenobenzoesäure, welche demselben Kalbe subcutan beigebracht worden war, erschien im Harn der drei ersten Tage in Form von *3-Acetamino-p-benzarsinsäure*, $C_9H_{10}O_6NAs$, weiße, lanzettförmige Nädelchen, zers. sich oberhalb 250° ohne zu schm., l. in A., Aceton, Eg., unl. in Ä. u. Chlf., swl. in Essigester,

l. in sd. W. — Es folgen Schlußerörterungen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **97**. 53 bis 108. 13/5. [7/3.] Rostock. Inst. für Pharmakol. und physiolog. Chemie der Univ.) Düsterbehn.

V. Kafka, *Über das Schicksal des Komplements während des Ablaufes des Dialysierversuchs nach Abderhalden.* Aus den angestellten Verss. ergab sich, daß das Komplement im Ablauf des Dialysierverf. schwer geschädigt wird, so daß es ohne oder mit Besalzung in Serummengen von 1,0 ccm meist garnicht mehr oder in seltenen Fällen in geringen Spuren nachweisbar war; dabei ist es gleichgültig, ob ein Vers. mit oder ohne Organ angestellt worden, und ob die Ninhydrinreaktion positiv oder negativ ausgefallen war. Der Komplementschwund ist schon nach 1 Stde. bemerkbar, deutlicher nach 2 Stdn. Wird die Rk. bei Zimmertemp. vorgenommen oder wird im Brutschrank gegen 0,9%ig. NaCl-Lsg. dialysiert, so ist der Komplementschwund bedeutend geringer. Damit ist bewiesen, daß sowohl der langdauernde Aufenthalt bei 37°, wie auch die steigende Salzarmut die Aufhebung der Wirksamkeit des Komplements veranlassen. Dem Komplement ist nach diesen Beobachtungen eine funktionelle Rolle beim Zustandekommen der Abderhaldenschen Rk. nicht zuzusprechen. (Münch. med. Wchschr. **63**. 825. 6/6. Hamburg-Friedrichsberg. Sereologisches Lab. der Staatsirrenanstalt.) Borinski.

Gärungschemie und Bakteriologie.

W. Gaehtgens, *Über die Verwendung von Kartoffelwasser zur Herstellung fester Bakteriennährböden.* Mit Hilfe von Kartoffelwasser, ohne Fleischwasser u. Pepton, bereiteter Nähragar bietet einer Reihe von Mikroorganismen, darunter den Angehörigen der Typhus-Coligruppe und besonders Hefepilzen, günstige Wachstumsbedingungen. Für Herst. farbstoffdifferenzierender Nährböden ergaben sich Schwierigkeiten. Sehr günstig ist ein solcher Kartoffelagar und namentlich ein Kleisteragar, durch einstündiges Kochen der mit W. verriebenen Kartoffeln, dann Lösen von Agar, Pepton und NaCl direkt in dem entstandenen Kleister und Sterilisieren nach Sodazusatz, für Herst. von Typhusimpfstoff, von dem er mindestens die gleichen Mengen liefert, wie Fleischsaft- oder Fleischextraktagar. Von Choleraimpfstoff liefert er nur etwa die Hälfte der auf den letztgenannten Nährböden erhältlichen Mengen und von etwas gelblicher Färbung, aber von guter agglutinin-bildender und -bindender Kraft und ohne besonders reizende Wrkg., so daß seiner Verwendung nichts im Wege stehen dürfte. — Bei der Zerkleinerung der Kartoffeln scheint möglichst schnelle Verarbeitung mittels einer Porzellanreibe wichtig zu sein. Benutzung emaillierter Metallreiben oder längere Lufteinwirkung haben intensive Dunkelbraunfärbung zur Folge und Beeinträchtigung der Güte des Nährbodens. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **78**. 45—48. 9/5. Hamburg. Staatl. Hygien. Inst.) Spiegel.

A. Brussoff, *Ferribacterium duplex, eine stäbchenförmige Eisenbakterie.* Das meist in Doppelstäbchen, aber auch in Form von Einzelstäbchen (mit Gallerthof ca. 2,5—5 μ lang, ca. 1,25 μ breit) und kurzen Ketten auftretende Stäbchen wurde im Schwentniger W. der Breslauer Wasserversorgung neben schon bekannten fadenförmigen Eisenbakterien aufgefunden. Auf diesem W. und auf den zur Isolierung benutzten Torfwasserkulturen bildet es makroskopisch deutlich sichtbare, regenbogenfarbige oder metallisch glänzende Häute. Reinkultur gelang auf Eisenammoncitrat- und Eisenpeptonbouillonlsgg.; hier wird die Haut erst u. Mk. sichtbar. Die Stäbchen sind hell- oder dunkelgelb gefärbt infolge Ablagerung von Fe, die Färbung verschwindet bei Behandlung mit HCl und wird intensiv blau mit

HCl + $K_4Fe(CN)_6$. In jungen Torfwasserkulturen und in allen Kulturen auf de erwähnten künstlichen Nährlsgg. bestehen die Individuen meist aus drei Elementen dem inneren Stäbchen, dem dieses umgebenden Gallerthof und der Fe-Ausschei dung um diesen; die letzte kann auch fehlen. In älteren Torfwasserkulturen finde sich auch Individuen, bei denen die Fe-Ausscheidung stets fehlt, die aber vo einer dunklen, für $K_4Fe(CN)_6$ undurchdringlichen Hülle umgeben sind, sich als nicht blau färben lassen. Diese Hülle ist meist oval, zuweilen hat sie auch un regelmäßig zerhackte Konturen, oder sie fehlt teilweise. (Zentralblatt f. Bakter. u Parasitenk. II. Abt. **45**. 547—54. 19/6.) SPIEGEL.

Aldo Castellani, *Die Artmehrheit des sogenannten „Thrush-Fungus" (Pilz de Mundschwamms) gemäßigter Klimate.* Vf. hat früher gezeigt, daß der allgemei unter den Bezeichnungen Oidium oder Saccharomyces oder Monilia albicans be kannte Organismus in den Tropen zahlreiche Arten umfaßt. Das gleiche konnt er jetzt auch in London nachweisen. Beachtet man nicht nur die morphologische Kennzeichen, sondern auch die biochemischen, wie sie namentlich beim Wachstu in Milch, Gelatine und Bouillon mit verschiedenen Zuckerarten hervortreten, s kann man auch im gemäßigten Klima eine größere Zahl von Abarten feststelle In 11 untersuchten Fällen wurden 7 solche festgestellt, die sämtlich von den frühe in Ceylon und Südindien gefundenen abweichen. (Ann. Inst. Pasteur **30**. 149 bi 154. April. London. LISTER Institute.) SPIEGEL.

F. H. Hehewerth, *Über Dysenteriebacillen und ihre Einteilung in Gruppe* Anläßlich der Unterss. bei einer Epidemie in einem holländischen Internierungs lager wurden vergleichende Verss. zwecks Best. der Gruppenzugehörigkeit de isolierten giftarmen Stämme angestellt. Es ergab sich, daß die bisher dafür au gestellten Merkmale versagen. Die Zuckerreaktionen sind an sich bei den einzelne Stämmen unbeständig und nicht in Einklang mit den Ergebnissen der Agglutina tionsverss. zu bringen. Aber auch das serologische Verhalten ermöglicht kein zuverlässige Einteilung. Es wird deshalb empfohlen, verläufig sich mit der Tren nung der Dysenteriebacillen in zwei Gruppen, die toxinreichen (Bac. dysenteria SHIGA-KRUSE) u. die giftarmen, zu begnügen. Um aber praktisch die verschieden artigen Stämme dieser Gruppen entdecken zu können, empfiehlt sich, unter Be nutzung der weit verbreiteten Mitagglutination jedenfalls hochwertiges, polyvalente Serum bei den Stuhlunterss. zu benutzen. — Erwähnenswert war ein Stamm, de auf Endoplatten vorwiegend in langen Bacillen und Fäden wuchs, dabei nich verunreinigt war und von Dysenterieserum auch in dieser Form ebensogut, wie i der gewöhnlichen, agglutiniert wurde. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt **78**. 3—15. 9/5. Utrecht. Zentrallab. behufs staatl. Aufsicht über d. Volksgesundheit. SPIEGEL.

H. Langer und **H. Krüger**, *Die Gramfestigkeit der Diphtheriebacillen un der Pseudodiphtheriebacillen als differentialdiagnostisches Merkmal.* Die Gramfestig keit der Pseudodiphtheriebacillen ist wesentlich stärker, als die der Diphtherie bacillen. Hierin liegt ein spezifisches Unterscheidungsmerkmal. Es gilt für jede Wachstumsstadium der Bacillenkulturen, bedeutet daher eine Erweiterung de färberischen Differenzierungsmöglichkeit. Es werden folgende Färbezeiten emp fohlen: Anilinwasser-Gentianaviolett 2 Minuten; LUGOLsche Lsg. 5 Minuten; A absol. 15 Minuten; verd. Fuchsin 1 Sekunde. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 72 bis 723. 15/6. [24/3.] Charlottenburg. Städt. Untersuchungsamt.) BORINSKI.

Alexander Janke, *Die Säuerung des Äthylalkohols durch Essigsäurebakterie* I. Die Säurerungsfaktoren. (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Ab

45. 1; C. 1916. I. 767.) Die Umstände, von denen der Verlauf der Oxydation von A. durch die Bakterien abhängt, lassen sich in innere und äußere sondern. Jene haften dem Plasma der Versuchsbakterien an, unter diesen werden besonders die gebotene Nahrung, die Temp. und der Luftzutritt erörtert. Um diesen gleichmäßig zu gestalten und den Zutritt von bakteriellen Verunreinigungen zu behindern, werden die Verss. in einem App. ausgeführt, der aus einer 5,5 cm hohen Glasschale von 10 cm Durchmesser und einer diese überdeckenden gleich hohen, aber 1 cm weiteren besteht. Diese wird in einem Vertikalabstand ihres Bodens vom Rande der ersten Schale von 1 cm u. in allseitig gleichmäßigem Horizontalabstand von dieser durch in eine als Unterlage des ganzen dienende Holzplatte eingelassene Zapfen mit entsprechenden Einkerbungen gehalten. — II. Der Verlauf der Alkoholsäuerung. In dem vorbeschriebenen App. wurde eine größere Menge, z. B. 250 ccm, keimfreies Nährsubstrat (Bier oder Mineralnährlsg.) mit Bakterien aus einer jungen Zucht geimpft, während ein vollkommen gleiches Gefäß dasselbe Volumen W. und einen mit dem Gehalte des Nährmediums übereinstimmenden Zusatz von A. erhielt. (Diese Kontrolle dient zur Best. der Gesamtverdunstung.) Es wurden dann aus der Versuchslsg. in Zwischenräumen Proben entnommen, in diesen flüchtige S., Gesamtsäure und A. bestimmt. Für die durch die spurenweise Änderung der Flüssigkeitsmenge bei jeder Probenahme bedingten Fehler wurden nach einer teilweilweise komplizierten Berechnung Korrektionsformeln aufgestellt. — III. Die Säuerungsversuche bestätigten die von Hoyer angegebene Zus. der Säuerungskurve aus drei Teilen, von denen der erste nahezu horizontal verläuft, der mittlere steil ansteigt, der letzte wieder horizontal oder abwärts geht. Die Säuerung verläuft wesentlich energischer, aber weniger regelmäßig in Lagerbier, als in Mineralnährlsg. Fixe S. entsteht nur so lange, wie A. vorhanden ist, und wird, mitunter schon vor der Essigsäure, wieder aufgezehrt. Vielleicht erfolgt dies zunächst durch Übergang in flüchtige S., da deren Gehalt in einem Vers. bei Abwesenheit von A. unter gleichzeitigem Schwinden jener stieg. Die Differenz zwischen der experimentell festgestellten Abnahme an A. und der aus Säurezuwachs und Verdunstung errechneten war stets positiv. Die Bakterien müssen also A. außer zur B. von quantitativ bestimmbarer S. auch noch für andere Zwecke verbrauchen, sei es zur B. von Neben- u. Zwischenprodd., sei es zur Wettmachung von durch frühzeitige Überoxydation entstehenden Essigsäureverlusten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **45**. 534—47. 19/6. Wien. Lab. f. Gärungsphysiologie u. Bakteriologie an d. K. K. Techn. Hochschule.) Spiegel.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Thoms, *Unsere Nahrungsmittel während des Krieges.* Vf. erörtert die Beschaffenheit der auf den Markt gebrachten und für die menschliche Ernährung bestimmten Nahrungsmittel, welche im Pharmazeutischen Institut der Univ. Berlin einer chemischen Prüfung während des Krieges unterworfen wurden, unter Berücksichtigung einiger in Vorschlag gebrachter Ersatznährstoffe. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **26**. 154—79. [13/4.*] Pharm. Inst. d. Univ. Berlin.) Düsterbehn.

Hugo Kühl, *Über Ersatzfabrikate unserer Nahrungsmittel und Gebrauchsgegenstände im Kriege.* Vf. zeigt an einer Reihe von Beispielen, wann und in welcher Weise Nahrungsmittel u. technische Industrieerzeugnisse ersetzbar sind. Auf die Auswüchse, die sich bei der industriellen Herstellung von Ersatzpräparaten herausgebildet haben, wird hingewiesen. (Öff. Gesundheitspflege **1**. 283—89. Mai.) Borinski.

Walter Patzschke, *Über die Widerstandsfähigkeit von Bakterien gegenüber hohe Temperaturen und das Lobeckesche Biorisierverfahren.* Die bisher mit dem *Biorisato* (vgl. SCHMITZ. Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **80**. 233.) gemachten Erfahrunge bei der *Sterilisation der Milch* konnten bestätigt werden. Die Haltbarkeit der bio risierten Milch steigt erheblich. Ihr Geschmack ist fast nicht verändert. Die Fer mente sind erhalten. In der bei 75° biorisierten Milch bleibt außer Heubazillen sporen eine hitzebeständige Abart der Milchstreptokokken (Streptococcus lacticu thermophilus) entwickelungsfähig, die in jeder Milch vorhanden zu sein scheint. Di biorisierte Milch behält ihre gute Beschaffenheit nur bei, wenn sie bei niedrige oder mittlerer Temp. aufbewahrt wird, aber nur eine gewisse Zeit, nach deren Ver lauf sie durch Entwicklung der Heubazillen einen kratzigen und bitteren Geschmac annimmt. Die Haltbarkeit kann verlängert werden, wenn die hitzebeständige Streptokokken durch 4 bis 6-stündige Aufstellung der biorisierten Milch bei 44 angereichert werden. Durch die Biorisation werden auch große Mengen von Coli bakterien, die der Milch beigemengt sind, völlig abgetötet. Da diese widerstands fähiger sind, als fast alle Krankheitserreger, die in der Milch vorkommen, so is das Gleiche auch von letzteren zu erwarten. Es wird gezeigt, daß die Abtötung de Bakterien bei der Biorisation lediglich durch Hitzewrkg. erfolgt. Sämtliche durch geprüfte Krankheitserreger einschließlich der Tuberkel- und Colibazillen sind be 75° fast augenblicklich, spätestens in 5 Sekunden abgetötet. Dagegen verlangt de Streptococcus lacticus thermophilus bei 75° 3 Minuten. Da er eine Erhitzung vo selbst 85° und 10 Sekunden übersteht, kann er durch Biorisation nicht beseitig werden. Von den übrigen geprüften Bakterien war am widerstandsfähigsten de Staphylococcus aureus, am empfindlichsten der Cholerabacillus. (Ztschr. f. Hyg. u Infekt.-Krankh. **81**. 227—55. 14/6. Leipzig. Hyg. Inst. d. Univ.). BORINSKI.

M. Düggeli, *Untersuchungen über die Mikroflora von Handelsmilch verschiedene Herkunft in der Stadt Zürich nach Zahl und Art der darin vorkommenden Spalt pilze.* Es wurden im ganzen 445 Proben, in den Jahren 1912—1914 in ver schiedenen Jahreszeiten entnommen, untersucht. Sie entstammten zu gleiche Teilen den vier Vertriebsarten, die die Stadt versorgen, nämlich a) Einzelbetrieben b) dem Wagen eines außerhalb, aber in der Nähe wohnenden Landwirts (durch Fuhrwerksverkehr Milch der eigenen Wirtschaft und benachbarter Betriebe morgens und abends zuführend), c) dem Wagen einer Molkerei, d) einem Milchdepot, in den die aus einem Molkereibetriebe stammende Milch kürzere oder längere Zeit ohne besondere Kühlung verwahrt wurde. Die Ergebnisse der Einzeluntersuchunge und verschiedene Zusammenstellungen sind in zahlreichen Tabellen wiedergegeben Als Gesamtergebnis ist folgendes zu verzeichnen: Die Durchschnittskeimzahl fü 1 ccm betrug 1402609. Die vorwiegend vertretenen Bakteriengruppen waren Kugelbakterien (45,7%), Bacterium Güntheri L. et N. (38,8%) und die gasbildende Milchsäurebakterien (Bact. coli Escher., Bact. aerogenes Escher. und Bact. acid lactici Hüppe) (4,3%). Die keimärmste Probe hatte 6000, die keimreichste 68000000 Keime. Weniger als 50000 waren in 18,2% aller Proben (fast sämtlich von a), 50000—100000 in 6,07% (von a und b), 100000—250000 in 11,91% (aus allen Entnahmestellen), 250000—500000 in 22,25% (meist von b und c), 500000 bis 1000000 in 24,04% (von b, c und d), mehr als 1000000 in 17,53% (in er drückender Mehrzahl von d).

Bei a war die Durchschnittszahl 46411 (8000—132600), in der Hauptsache Kokken (74,6%) und Bact. Güntheri (8,3%). — Bei b waren im Durchschnitt 467853 (6000—2623000) Keime, wobei bald Bact. Güntheri, bald Kugelbakterien vorherrschten. — Bei c waren durchschnittlich 758648 (119000—32200000) Keime mit vorherrschenden Arten, wie bei b. Die gasbildenden Milchsäurebakterien, bei

b zu 3,3% vertreten, machten hier schon 5,7% der Gesamtflora aus. — Bei d schließlich betrug der Durchschnitt 4337526 Keime. Vorherrschend war Bact. Güntheri (62,7%). Kokken fanden sich nur noch zu 22,2%, Vertreter der Coli-Aerogenes-acidi lactici-Gruppe dagegen zu 6,6%.

Die Gruppierung nach den Jahreszeiten ergibt annähernd Steigen und Sinken der Bakterienzahl mit der Temp. Im Januar und Februar waren nur bei a die Kokken vorherrschend, in den übrigen Proben Bact. Güntheri, von Ende April bis Anfang Mai jene auch bei b. Die höchsten Keimzahlen fanden sich durchschnittlich Mitte bis Ende Juni.

Außer den schon vorstehend genannten Bakterienarten wurden in größerer oder kleinerer Menge gefunden: Bact. fluorescens [Flügge] L. et N., Bact. punctatum [Zimm.] L. et N., Bact. prodigiosum [Ehrenbg.] L. et N., Bac. mesentericus Flügge, Bac. megatherium De Bary, Bac. mycoides Flügge, verschiedene unbekannte, nicht näher untersuchte Arten von Kurz- und Langstäbchen, verschiedene weiße, ovale Sproßpilze, rote, runde Sproßpilze und Mycelpilze. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **45**. 433—531. 19/6. Zürich. Landwirtschaftl.-bakteriolog. Lab. der Eidg. Technischen Hochschule.) SPIEGEL.

Antonio Rodella, *Bakteriologische und chemische Untersuchungsergebnisse von fehlerhaften Emmenthaler Käsen. Beitrag zum Vorkommen und der Wirkung von obligat anaeroben Bakterien in Hartkäsen.* Vf. hält gegenüber THÖNI u. ALLEMANN (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **44**. 101; C. **1915**. II. 721) an der Auffassung fest, daß obligat anaerobe Bakterien an der Reifung von Emmenthaler Käse beteiligt seien. Er hat früher (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **65**. Heft 6/7) einen App. beschrieben, der den Grad der Fäulnis zu bestimmen ermöglicht, und hierin zeigt Emmenthaler Käse innerhalb 48 Stdn. einen mäßigen Grad von Fäulnis an. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **45**. 532—34. 19/6. Basel.) SPIEGEL.

Theodor Paul, *Die Herstellung von Kunsthonig mit Citronensaft als Inversionsmittel.* Durch Inversion von Saccharose (Rübenzucker oder Rohrzucker) und durch Hinzufügen von künstlichem Aroma und von Farbstoff läßt sich ein Kunsthonig herstellen, der nicht nur den gleichen Nährwert hat wie Honig, sondern ihm auch im Aussehen, Geruch und Geschmack ähnlich ist. Das geeignetste Inversionsmittel ist die Zitronensäure. Eine auf Grund praktischer Verss. ausgearbeitete Vorschrift zur Bereitung von Kunsthonig im Haushalt, wird angegeben. (Münch. med. Wchschr. **63**. 858—59. 13/6.; Apoth.-Ztg. **31**. 283—84. München). BORINSKI.

Medizinische Chemie.

A. Sartory, *Untersuchung einer neuen pathogenen Oospora, der Oospora bronchialis.* Vf. konnte im Auswurf eines an Husten und Atemnot leidenden Soldaten eine neue Oospora nachweisen, welche bei Meerschweinchen und Kaninchen eitrige Brustfellentzündungen hervorrief. Es werden die Isolierung des Pilzes, seine Kultur und biologischen Eigenschaften beschrieben. Der Pilz gedeiht nur in maltosehaltigen Nährlsgg. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **23**. 12—19. Jan.-Febr.) DÜSTERBEHN.

A. Magnan, *Die Schutzimpfung gegen Paratyphus A und B.* Die ungünstigen Nebenwirkungen der Schutzimpfung ließen sich an Zahl und Intensität wesentlich beschränken dadurch, daß die zu Impfenden durch sorgfältige Überwachung an vorherigen Ausschreitungen in Speise und Trank gehindert, und daß auf Grund

besonderer Unterss. alle akut oder chronisch Kranken ausgesondert wurden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 484—86. 27/3. [20/3.*].) SPIEGEL.

H. Violle, *Über die Pathogenese der Cholera.* Nachdem früher (Ann. Inst. Pasteur **28**. 759; C. **1915**. II. 855) die Bedeutung der Galle für die Entw. des Choleravibrio im Darm und die Einw. des Choleratoxins auf die Sekretion jener dargelegt war, wird jetzt das Zusammenwirken von Toxin und Galle behandelt. Beide zusammen wirken, im Gegensatz zum Verhalten für sich, intensiv verseifend auf Fette. So erklärt sich die Kongulation der Milch durch das Gemisch, und auch die Behinderung der Entw. des Vibrio durch Galle kann durch die saure Rk. erklärt werden, die der Darminhalt infolge Verseifung von Fett erhält. (Ann. Inst. Pasteur **30**. 160—62. April.) SPIEGEL.

Rudolf Fleckseder, *Ausschwemmung von Typhusagglutininen durch Fieber verschiedener Herkunft.* Vf. hat wiederholt bei Personen, die kurze oder lange Zeit nach Überstehen eines Typhus abdominalis an einem nicht typhösen Fieber erkrankten, unerwartet hohe Grenzwerte des Agglutinationsvermögens beobachtet. Die infolge überstandenen Typhus oder Typhusschutzimpfung erworbene Fähigkeit Agglutinine zu bilden und ans Blut abzugeben, erfährt insbesondere durch gewisse akut einsetzende und verlaufende Infektionen, z. B. durch Streptokokken, Influenzabacillen, Stäbchen der Dysenterie- und Typhusgruppe, Tuberkelbacillen usw., eine Steigerung. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 637—41. 25/5. Zweigstelle des K. K. Kaiser Franz-Joseph-Spitales „Asyl Meidling" für typhus- und dysenteriekranke Soldaten.) BORINSKI.

Rudolf Fleckseder, *Über die Wirkung der Vaccinebehandlung des Typhus abdominalis.* Es werden Erfahrungen bei der Typhusbehandlung mit BESREDKAscher und mit VINCENTschem Impfstoff mitgeteilt. Vf. faßt sein Urteil über den praktischen Wert der intravenösen Vaccinebehandlung des Typhus abdominalis dahin zusammen, daß er eindringlich vor der gegenwärtig herrschenden Überschätzung der Methode warnt. Die BESREDKAsche Vaccine scheidet als unzuverlässig aus der Verwendung aus. Mit dem VINCENTschen Impfstoff gelang es zwar, in 63% der Fälle das Fieber abzuschneiden, doch hat Vf. niemals den Eindruck gewonnen, daß man Fälle mit schweren toxischen Erscheinungen durch die Impfbehandlung retten könne. Dagegen hat er oft Schäden und in ca. 5% Sterblichkeit beobachtet. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 641—46. 25/5. Wien. Zweigstelle „Asyl Meidling" des K. K. Kaiser Franz-Joseph-Spitales). BORINSKI.

Piot-Bey, *Immunisierung des ägyptischen Viehs gegen die Rinderpest nach den gleichzeitigen Verfahren mit Serum und virulentem Blut.* Durch gleichzeitige Einspritzung von 100 ccm Immunserum und 2 ccm virulentem Serum konnten die sämtlichen Rinder der Domänenverwaltung so geschützt werden, daß in 3 Jahren kein Fall der Rinderpest trotz dauernder Infektionsgefahr unter ihnen vorkam. Einige Tage nach der Behandlung zeigte ein Teil der Tiere Rk. mit Steigerung der Temp., Appetitlosigkeit, Glanzlosigkeit u. Sträuben der Haare, starker Färbung der Conjunctiva usw.; bei den anderen, offenbar von Natur oder infolge früherer Erkrankung immunen, blieb diese Rk. aus, ebenso bei allen Tieren nach Ablauf von 14 Tagen und dann weiter während der ganzen mehrjährigen Beobachtungszeit auch bei Injektion von größeren Mengen von virulentem Serum allein. Von Kälbern zeigten alle geprüften die Rk., einzelne aber sehr schwach. Dabei scheint eine von den Eltern erworbene Immunität sich geltend machen zu können. (Ann. Inst. Pasteur **30**. 187—94. April. Cairo. Veterinärdienst der Staatsdomänen.) SPIEGEL.

Charles Nicolle und **Ludovic Blaizot**, *Über die Herstellung eines experimentellen antiexanthematischen Serums und seine ersten Anwendungen bei der Behandlung des menschlichen Typhus.* Das Serum von Flecktyphusgenesenden in einem gewissen Stadium hat, wie früher festgestellt wurde, vorbeugende Wrkg. gegenüber Impfungen mit dem Virus, Heilwirkungen bei schon ausgebrochener Erkrankung konnten aber damit nicht erreicht werden. Auch in dieser Beziehung wirksames Serum wurde nun von Pferden oder Eseln gewonnen, die mit Emulsionen von Milz oder Nebennierenkapsel infizierter Meerschweinchen wiederholt behandelt waren. Sowohl bei Versuchstieren als bei Menschen (in den bisher vorliegenden 19 Fällen der Anwendung) heilte es unter meist schneller Beseitigung der Symptome, um so schneller, in einem je früheren Stadium es zur Anwendung kam. Es besitzt keine Giftwrkg. für den Menschen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 525—28. 3/4.) SPIEGEL.

F. d'Hérelle, *Beitrag zum Studium der Immunität.* Es war bisher nicht möglich, Mäuse gegen Infektion mit *Bacillus typhi murium* zu immunisieren, auch nicht mit Hilfe der abgetöteten Bacillen. Vf. hielt es für möglich, daß die bisher zur Abtötung benutzten Mittel zu intensiv auf die Bacillensubstanz einwirkten, u. prüfte deshalb *Chinin* und äth. Öle als Abtötungsmittel. Namentlich bei Verwendung dieser, speziell von *Senföl*, wurden nun in der Tat wirksame Vaccinen gewonnen. Eine einzige Impfung mit den durch Senföl abgetöteten Bacillen verlieh dem Tiere dauernde Immunität gegen mehrere hundert tödliche Dosen virulenter Bacillen. Die wirksame Menge der abgetöten Keime ist $^1/_2$ bis 10 Millionen, etwas größer bei jungen, als bei erwachsenen Tieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 570—73. 10/4. [3/4.*].) SPIEGEL.

W. Brünn, *Zur Auffassung und Therapie des Typhus abdominalis.* Vf. glaubt nicht, daß der Typhus eine Infektion des Blutes darstellt, sondern spricht ihn in der Hauptsache als eine Erkrankung des Lymphsystems, vorwiegend des abdominalen, an. Für die Therapie empfiehlt er, *Collargol* in kleinen Mengen unaufhörlich dem Körper zuzuführen, so daß dieser keine stärkere Rk. aufweist. Wird diese Behandlung tagelang fortgesetzt, so werden unendlich viel Bacillen abgetötet, bezw. in ihrer Vermehrungsfähigkeit längere Zeit behindert und so dem Körper seine Abwehrtätigkeit erleichtert. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 621—23. 5/6. Jerusalem.) BORINSKI.

Carl Wienand Rose, *Ruhrnachkrankheiten und deren Behandlung mit Antidysenterieserum.* Durch Anwendung des Antidysenterieserums (polyvalentes Serum) der Höchster Farbwerke wurden bei Behandlung der Nachkrankheiten der Ruhr gute Erfolge erzielt. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 646—48. 12/6. Straßburg i. E. Festungslazarett XXX.) BORINSKI.

Agrikulturchemie.

A. Stift, *Über in den Jahren 1912, 1913 und 1914 erschienene bemerkenswerte Mitteilungen auf dem Gebiete der tierischen und pflanzlichen Feinde der Kartoffelpflanze.* Zusammenfassende Übersicht einschlägiger Arbeiten, jahrweise geordnet. Auch Abwehrmaßnahmen und wirtschaftliche Erörterungen über Kartoffelbau sind berücksichtigt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. **45**. 305—67. 13/5. Wien.) SPIEGEL.

Th. Arnd, *Beiträge zur Kenntnis der Mikrobiologie unkultivierter und kultivierter Hochmoore.* Die Einrichtung eines neuen Versuchsfeldes auf den Ländereien der Versuchswirtschaft Königsmoor bei Tostedt i. H. bietet Gelegenheit, die Ver-

änderung der mikrobiellen Tätigkeit unter dem Einfluß der zur Kultivierung von Hochmoorböden unerläßlichen Maßnahmen, Entwässerung, Düngung und Kalkung zu verfolgen. Es wird zunächst über orientierende Vorversuche berichtet. Aus diesen ergibt sich allgemein, daß die Änderungen sich auf die Oberflächenschicht (bis 20 cm Tiefe) beschränken. Die Unters. erfolgte durch die von REMY vorgeschlagene Kultur in elektiven Lsgg.

1. Fäulniskraft. Alle Proben, auch die aus dem stark sauren Untergrund, enthielten wirksame, eiweißzersetzende und NH_3 bildende Keime. Die Fäulniskraft an der Oberfläche war aber vielfach größer, als im Untergrund. Sie stieg erheblich durch Kultivierung, Kalkung und Düngung, besonders machte sich die durch Stallmistdüngung erfolgte Impfung mit Fäulniserregern noch lange Zeit nachher bemerkbar. — 2. Nitrifikationskraft. Frei von wirksamen nitrifizierenden Organismen waren der Untergrund aller untersuchten Flächen und die Oberflächenschichten der unkultivierten, sowie der ungekalkten oder nur mit 1000 kg CaO pro ha gedüngten Flächen. Proben von mit 2000 kg CaO pro ha gedüngten Heidehumusparzellen zeigten dagegen deutliche Wrkg. — 3. Salpeterzersetzende Kraft fand sich in allen Proben, sehr gering im Untergrunde, nur wenig stärker in der Oberflächenschicht unkultivierter, bedeutend stärker in der von kultivierten Parzellen, und zwar steigend mit der Höhe der Kalkgabe. — 4. Cellulosezersetzende Kraft ist ebenfalls im Untergrund nur gering und in der unkultivierten Oberflächenschicht wenig, in der kultivierten bedeutend stärker. Die stärkste Wirksamkeit zeigte früher mit Stallmist gedüngter Boden. — 5. V. von Azotobacter und mannitvergärende Kraft. Azetobacter wurde in keiner der untersuchten Proben gefunden. Bezgl. der Mannitgärung bestehen ähnliche Verhältnisse wie bezgl. Zers. von Cellulose. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **45**. 554—74. 19/6. Bremen. Bakteriolog. Lab. d. Moor-Versuchsstation.) SPIEGEL.

H. Thoms, *Die Wurzelstöcke der Typhaarten (Rohrkolben) als Viehfutter.* Zur Unters. gelangten Wurzelstöcke von Typha latifolia L. aus dem Botanischen Garten zu Berlin-Dahlem. Der Stärkegehalt der frischen Wurzelstöcke betrug rund 7%, der lufttrocknen Wurzelstöcke rund 25%. 680 g der lufttrocknen Wurzelstöcke lieferten 527 g mittelfeines, 35 g feines Pulver und 65 g faserigen Abfall. Das mittelfeine Pulver ergab 7,5% W., 5,6% Asche, 0,74% Calciumoxalat, 7,81% N-Substanz, 0,70% Dextrose, 0,94% Rohrzucker, 12,04% Rohfaser, 29,85% Stärke. Das feine Pulver enthielt 40,96% Stärke. — Eine in der Agrikulturchem. Versuchsstation zu Pommritz ausgeführte Analyse von Typharhizomen ergab 66,50% W., 5,92% Rohprotein mit 2,04% Reinprotein, 0,29% Fett, 17,49% Kohlenhydrate mit 15,43% Stärke, 7,26% Rohfaser, 2,54% Asche. Auf Trockensubstanz berechnet, ergeben sich 17,67% Rohprotein, 0,86% Fett, 52,21% Kohlenhydrate mit 46,06% Stärke, 21,68% Rohfaser, 7,58% Asche. Ein hämolytisch wirkendes Saponin war nicht nachzuweisen. Fütterungsverss. an Mäusen gaben kein sehr befriedigendes Resultat. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **26**. 179—85. [13/4.*] Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

R. P. Anderson, *Reagenzien für die Gasanalyse. III. Die spezifische Absorption alkalischer Pyrogallollösung in verschiedenen Pipetten.* (II. Mitteilung vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 24; C. **1916**. I. 635.) Verss. mit den bekannten Pipetten nach ORSAT, HANKUS, NOWICKI-HEINZ und DENNIS. Die vom Vf. empfohlene modifizierte Pyrogallollsg. eignet sich nicht für Schüttelpipetten, sondern dem sich bildenden Nd. muß Gelegenheit gegeben werden, sich sofort ab-

setzen zu können. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 131—33. Februar 1916. [30/8. 1915.] Ithaca. New York. CORNELL-Univ.) GRIMME.

R. P. Anderson und **W. Biederman**, *Reagenzien für die Gasanalyse. IV. Phosphor in Lösung.* (III. Mitteilung vgl. vorst. Ref.) Nachprüfung des Vorschlages CENTNERSZWERS (Chem.-Ztg. **34**. 494; C. **1910**. II. 39), an Stelle festem P seine Lsg. im Ricinusöl in der Gasanalyse zu verwenden. Die Lsg. wurde wie folgt hergestellt: 230 ccm Ricinusöl werden mit 3 g gut getrocknetem P in einer 250 ccm-Flasche unter losem Verschluß im Ölbade auf 200° erhitzt, nach gutem Verschließen wird mit einem Tuche umwickelt und bis zur Lsg. kräftig geschüttelt. Die Absorption von O durch die Lsg. bei normaler Temp. erfolgt nur langsam und konnte in keinem Falle bis zur Vollständigkeit durchgeführt werden. Die Lsg. eignet sich nicht für die Gasanalyse. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 135—36. Februar 1916. [3/9. 1915.] Ithaca. New York. CORNELL-Univ.) GRIMME.

A. Trillat, *Über ein von den Römern benutztes colorimetrisches Verfahren zur Charakterisierung der weichen Wässer.* Überlieferung und die Erfahrung, daß die in der Römerzeit gefaßten Quellen im allgemeinen die mineralärmsten der Gegend sind, zeigen, daß die Römer das weiche W. bewußt bevorzugten und herauszufinden wußten. Lateinische Historiker erwähnen eine Weinprobe, und bei Hippokrates (Abhandlung über Luft, W. und Örtlichkeit, Kapitel XXXVI) findet sich die Angabe, daß weiches W. sich von hartem dadurch unterscheide, daß es schon durch kleine Mengen Rotwein gefärbt wird. In der Tat entfärben sich solche, vorsichtig einem W. zugesetzt, um so vollständiger, je reicher es an alkal. Salzen ist. Bei Benutzung eines Gefäßes mit weißem Boden findet man die Zahl Tropfen eines bestimmten Rotweines, die bis zur Färbung zugesetzt werden müssen, im Verhältnis zu der Alkalinität; wie wir jetzt durch ARMAND GAUTIER wissen, spielen die gefärbten Önotannine die Rolle des Indicators. Das Verf. zeigt nicht eigentlich die Härte an, da $CaSO_4$ den Farbstoff nur schwer beeinflußt. Häufig, namentlich bei Wässern derselben Gegend, besteht aber zwischen Alkalinität und Härtegrad eine gewisse Übereinstimmung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 486—88. 27/3.). SPIEGEL.

M. Busch und **Hans Stöve**, *Ablösung von organisch gebundenem Halogen mittels katalytischer Reduktion.* (*Quantitative Halogenbestimmung.*) Die Beobachtung, daß bei der Reduktion des ω-Bromstyrols mittels kolloidalen Pd das Halogen leicht herausgenommen wird (vgl. auch BORSCHE, HEIMBÜRGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 452. 850; C. **1915**. I. 1158; II. 120), u. sich diese Rk. allgemein auf organische Halogenverbb. übertragen läßt, veranlaßte die Vff., mit Hilfe dieser Rk. eine *Methode zur quantitativen Halogenbest. in organischen Verbb.* auszuarbeiten. Für diesen Zweck eignet sich weder die Palladiumlsg. von PAAL, noch die von SKITA, da der bei der Reduktion der Halogenverbb. entstehende Halogenwasserstoff eine Auflockerung des Kolloids bewirkt, und der Prozeß dadurch vorzeitig unterbrochen wird. Bessere Ergebnisse erhält man in Ggw. der zur Neutralisation der S. erforderlichen Menge Alkali; ein reichlicher Überschuß an Alkalilauge erweist sich als vorteilhaft, doch macht sich der erwähnte Übelstand auch jetzt bei einer gewissen Konzentration des Elektrolyten geltend; man kann ihm zwar durch entsprechende Verdünnung der Lsg. weiter begegnen, ist aber mit Rücksicht auf die Apparatur in der Flüssigkeitsmenge an gewisse Grenzen gebunden. Als geeigneter Katalysator erweist sich *palladiniertes Calciumcarbonat.* Zur Herst. dieses Reagenses erwärmt man in W. suspendiertes Calciumcarbonat, das durch Fällen von $CaCl_2$-Lsg. mit Soda gewonnen wird, gelinde mit einer Palladiumchlorürlsg., bis alles Pd als Hydroxyd auf dem Carbonat niedergeschlagen ist. Der Nd. wird mit

W. chlorfrei gewaschen und getrocknet. Die Reduktion des Hydroxyds zu metallischem Pd erfolgt jedesmal beim Gebrauch. Als Reaktionsgefäß wird eine mit einem eingeschliffenen Glasstopfen versehene Schüttelente benutzt. Zur Ausführung der Reduktion nimmt man die zu untersuchende Substanz (ca. 0,2 g) in 20—100 ccm A. auf und gibt 10 ccm frisch bereitetes 10%ig. alkoh. KOH und 1 g palladiniertes $CaCO_3$ hinzu. Darauf leitet man durch den App. Wasserstoff, der drei Waschflaschen durchstreicht, von denen die erste mit konz. $KMnO_4$-Lsg., die zweite mit $AgNO_3$-Lsg. und die letzte mit KOH beschickt ist. An die letzte Flasche schließt sich noch ein kurzes Glasrohr mit einem Wattebausch an. Bei lebhafter Rk. ist die Reduktion in 5—30 Min. beendigt. Bei schwer reduzierbaren Substanzen gibt man, sobald die Gasaufnahme zum Stillstand gekommen ist, weitere Mengen Katalysator hinzu. Nach beendigter Reduktion filtriert man die Lsg. ab und verdampft möglichst, wenn das Reduktionsprod. in W. unl. ist, den A. auf dem Wasserbade. Nach der Entfernung der organischen Substanz säuert man mit HNO_3 an und fällt das Halogen als AgCl. Als Lösungsmittel für die zu analysierenden Verbb. kommen im wesentlichen nur A. u. W. in Betracht; ausgeschlossen sind Bzl., Chlf., Aceton und CS_2. In A. wl. Verbb. können bei etwas erhöhter Temp. (50—60°) oder in A. unter Zusatz von Aceton oder Pyridin reduziert werden. Die Anwendbarkeit der Methode wird an einer Reihe von Chloriden, Bromiden und Jodiden gezeigt. Zu erwähnen ist, daß das Chlor aus dem 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien(2,5)-on(4) nach dem Verf. der Vff. sehr schwer und aus dem 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien(2,4)-on(6) nicht vollständig herausgenommen wird. Nach Borsche und Heimburger entstehen bei der katalytischen Reduktion mittels kolloidalem Pd aus gewissen Halogeniden, wie Benzalchlorid und Benzotrichlorid dimolekulare Halogenverbb., wie α-Stilbendichlorid und Tolantetrachlorid, die der weiteren Reduktion nicht oder schwer zugänglich sind. Unter den von den Vff. eingehaltenen Bedingungen, d. h. in alkal.-alkoh. Lsg. verläuft auch in diesen Fällen die Eliminierung des Halogens glatt. Aus dem *Tolantetrachlorid*, das man am bequemsten aus Benzotrichlorid durch Hydrogenisation mittels platiniertem Calciumcarbonat gewinnt, wird nach dem Verf. der Vff. das Halogen restlos unter glatter B. von Dibenzyl herausgenommen. Eine Einschränkung erfährt die Anwendung des neuen Verf. dadurch, daß der Katalysator sehr empfindlich gegen Vergiftung ist. Verbb., die Schwefel, Phosphor und Arsen enthalten oder bei der Reduktion Schwefelwasserrtoff entwickeln, sind auszuschließen. Daher sind Gummistopfen zum Verschließen des Schüttelgefäßes nicht zu verwenden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1063—71. 20/5. [6/4.] Erlangen. Pharmazeut.-chem. Inst. und Lab. f. angewandte Chemie d. Univ.) Schmidt.

Ernst Sieburg, *Zur Kenntnis der Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion.* Die als Identitätsreaktion für Tannoform (Methylenditannin) angegebene Färbungsreaktion bei Erwärmen mit konz. H_2SO_4 erhält man auch mit *Tannin* oder *Gallussäure*, wenn man diese in Essigsäureanhydrid durch Zusatz von CH_2O in Lsg. und diese zur Trockne brachte. Für eine große Zahl von *Phenolen*, *Phenoläthern* und *Phenolcarbonsäuren* ist die vorherige Behandlung mit Essigsäureanhydrid nicht erforderlich, sondern die gleiche Färbung mit CH_2O u. konz. H_2SO_4 direkt zu erzielen. Aber nicht alle oxyaromatischen Substanzen tun dies, solche, deren p-Stellung zum OH oder OCH_3 besetzt ist, vielfach erst nach der Behandlung mit Essigsäureanhydrid + CH_2O. Ähnlich wie CH_2O verhält sich die im Benzolkern substituierte Formylgruppe oder ätherartig gebundenes CH_2, z. B. in *Piperonal* und *Hydrastinin*. Bei Verwendung von Piperonal oder *Vanillin* empfiehlt sich statt H_2SO_4 oft konz. HCl. Auch Phenole oder deren Äther mit ungesättigter Seitenkette lösen sich in H_2SO_4 unter Farbenerscheinungen, z. B. *Anethol* und *Eugenol*, vielleicht unter Oxydation der unge-

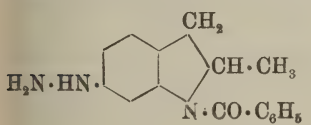
sättigten Seitenketten zu Aldehydgruppen. Auch die LIEBERMANN-BURCHARDsche *Cholesterinreaktion* dürfte in die Gruppe dieser Erscheinungen gehören, da sie bei Aufhebung der olefinischen Doppelbindung verschwindet. Ähnlich wie CH_2O, aber nicht so allgemein, reagiert *Furfurol* in Kombination mit H_2SO_4 mit Phenolen unter B. gefärbter Prodd. Die rote bis violette Färbung vieler *Saponine* mit H_2SO_4 allein könnte auf Kondensation des aus der Zuckergruppe stammenden Furfurols mit dem OH- oder OCH_3-Gruppen enthaltenden Aglukon beruhen. (Biochem. Ztschr. **74**. 371—75. 18/5. [15/3.] Rostock. Inst. f. Pharmakologie u. physiolog. Chemie der Univ.). SPIEGEL.

A. Clementi, *Über die Möglichkeit mit Formol die monosubstituierte Aminogruppe der Aminosäuren zu titrieren.* Im Verfolg früherer Arbeiten (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **24**. 51; C. **1916**. I. 1267) berichtet Vf. über seine Verss. zur Formoltitration nach SCHIFF-SÖRENSEN der monosubstituierten Aminogruppe von Aminosäuren und kommt zu dem Schlusse, daß auch die monosubsubstituierte Aminogruppe mit Formaldehyd reagiert, wobei 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. monosubstituierter Aminosäure reagiert gemäß der Gleichung:

$$\begin{matrix} R{-}N{<}^{R}_{H} \\ R{-}N{<}^{H}_{R} \end{matrix} + HCOH = \begin{matrix} R{-}N{<}^{R} \\ R{-}N{<}^{CH_2}_{R} \end{matrix} + H_2O,$$

daß also das Methylen mit zwei N-Atomen in Bindung tritt. Die monosubstituierte Aminosäure verhält sich bei der Titration mit Formol als einbasische Säure. Die Titration muß bis zur tiefen Rötung des Phenolphthaleins durchgeführt werden. (Arch. d. Farmacol. sperim. **21**. 215—24. 15/3. Rom. Chem.-physiol. Inst. d. Univ.) GRIMME.

J. v. Braun, *Benzoyldihyromethylketolhydrazin, ein neues Reagens auf Galaktose.* Das *Benzoyldihydromethylketonhydrazin* (s. nebenst. Formel) entsteht, wenn man das m-Amino-N-benzoyldihydromethylketol (v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 492; C. **1914**. I. 1178) in salzsaurer Lsg. diazotiert u. die erhaltene Diazoverb. mittels Zinnsalz in konz. HCl reduziert. Nadeln aus A., F. 150—151°; ll. in h. A., swl. in W., Ä., PAe. — *HCl-Salz*, F. 197°; ll. in A. — *Semicarbazidderivat*, $C_{17}H_{18}O_2N_4$. Aus dem Hydrazin mittels Kaliumcyanat in essigsaurer Lsg. Pulver, F. 213°, sll. in A. — *Phenylthiosemicarbazidderivat.* Mittels Phenylsenföl dargestellt. F. 204°; swl. in A. — Die mit aliphatischen Aldehyden entstehenden Kondensationsprodd. zeigen geringe Krystallisationsfreudigkeit, die Derivate der aromatischen Aldehyde sind fest und in A. wl.; das Derivat des Benzaldehyds schm. bei 190—191°. — Das Hydrazin gibt in einer salzsauren, mit Na-Acetat versetzten Lsg. mit Dextrose, Fructose, Mannose, Arabinose und Xylose keine Ausscheidung. Mit *Galaktose* entsteht in konz. Lsg. das *Hydrazon*, $C_{22}H_{27}O_6N_3$. Farblose Krystalle, F. 181° (Zers.); kaum l. in A., etwas l. in h. W., sll. in Pyridin. Die Verb. eignet sich zur Identifizierung der Galaktose. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1266—68. 24/6. 26/4.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.



J. W. Marden, *Thermalzahlen von Fetten und Ölen. I. Erhitzung bei der Bromierung.* Beschreibung eines praktischen App. zur Best. der Bromerhitzungszahl an der Hand mehrerer Abbildungen. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Der App. eignet sich gleicherweise zur Best. der spez. Wärme, der Neutralisationswärme und der MAUMENÉschen Zahl. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 121—26. Februar 1916. [10/9. 1915.] Columbia. Missouri. Univ.) GRIMME.

E. E. Ware, *Optische Dispersion als Reinheitskriterium für chinesisches Holzöl.* Zur Ausführung der Beststs. eignet sich jedes gewöhnliche Spektrometer mit Autocollimatorrohr. Die Verss. ergaben schon bei einer Verfälschung mit 5% Fremdöl eine deutliche Dispersionsänderung, aus welcher sich der Verfälschungsgrad ableiten läßt. Vf. empfiehlt die Methode der Nachprüfung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 126—28. Februar 1916. [26/11. 1915.] Ann Arbor. Univ. für Michigan.)
GRIMME.

Armin Linz, *Vergleichende Untersuchungen der zur Bestimmung des Glycyrrhizins in der Süßholzwurzel und im Succus Liquiritiae vorgeschlagenen Methoden.* Die vorliegende umfangreiche Preisarbeit der HAGEN-BECHHOLZ-Stiftung 1913/14 bringt zunächst eine vollständige Zusammenstellung der einschlägigen Literatur und beschäftigt sich sodann mit der Nachprüfung von 27 zur Best. des Glycyrrhizins in der Süßholzwurzel und im Lakritzen vorgeschlagenen Methoden. Zum Schluß bringt Vf. ein von ihm ausgearbeitetes Verf. — Die quantitative Glycyrrhizinbest. in den Lakritzen. Zur Isolierung des Glycyrrhizins aus dem Succus eignet sich sowohl der wss. Auszug mit Alkoholzusatz, als auch der Alkohol-Schwefelsäureauszug, nicht aber der ammoniakalische Auszug. Letzterer gibt höhere Werte, als tatsächlich vorhanden sind. — Bezüglich der Löslichkeit der Glycyrrhizinsäure bemerkt Vf. folgendes. Für die praktische Glycyrrhizinbest. hat es keinen Wert, die Löslichkeit der reinen Glycyrrhizinsäure zu ermitteln. Eine Best. der Löslichkeit der unreinen S. kann nicht unter Bedingungen durchgeführt werden, die denen einer Glycyrrhizinbest. gleichen oder ähnlich sind. Die Glycyrrhizinsäure ist in W. swl., und zwar in W. von 0° schwerer, als in W. von 15°, und in angesäuertem W. noch schwerer als in reinem W. — Zur Feststellung des durch die Glycyrrhizinsäure bedingten Verlustes schlug Vf. folgenden Weg ein. Die Mutterlauge und die Waschwässer wurden nach dem Sättigen der freien SS. durch NH_3 bis zur Sirupdicke eingedampft, diese gesättigte Lsg. von Ammoniumglycyrrhizinat und Ammoniumsulfat, bezw. -chlorid sodann in der Weise mit W. verdünnt, daß auf 1 g Succus 4 g Lsg. kamen, und darauf die Glycyrrhizinsäure durch H_2SO_4 (10 Tropfen auf 1 g S.) gefällt. Nach 12stündigem Stehen wurde der Nd. auf einem Faltenfilter von 5 cm Durchmesser gesammelt, mit k. 2%ig. H_2SO_4 von + 2° und sodann mit k., mit Ä. gesättigtem W. gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. Nunmehr wurde das Filter mit h., 95%ig. A. erschöpft, das Filtrat eingedampft und der Rückstand als Glycyrrhizinsäure gewogen. — Als Fällungsmittel für die Glycyrrhizinsäure kommen nur H_2SO_4 und HCl in Betracht; von den beiden SS. eignet sich die erstere am besten.

Die Nachprüfung der 27 bisher vorgeschlagenen Methoden zur quantitativen Glycyrrhizinbest. ergab folgendes: Brauchbare Werte liefern nur die miteinander fast übereinstimmenden Verff. von PARRY, EVANS SONS, ferner LESHER, WEBB und HOUSEMAN, vielleicht auch das Verf. von GADAIS. Freilich versucht keines der Verff., einen höheren Reinheitsgrad der zur Wägung gebrachten S. zu erzielen. Nach Ansicht des Vfs. entspricht keines der bisher vorgeschlagenen Verff. völlig den Anforderungen, welche man an eine quantitative Bestimmungsmethode stellen muß, wobei man natürlich von kleinen Fehlern, die bei der Glycyrrhizinbest. unvermeidlich sind, absehen muß.

Die vom Vf. ausgearbeitete Methode. 5 g Lakritzen behandelt man bei gelinder Wärme mit 50 g W., bis die M. zerfallen ist, gibt nach dem Erkalten 100 ccm 95%ig. A. hinzu, läßt 6 Stdn. absetzen, filtriert und wäscht das Filter mit 50 ccm 60%ig. A. in kleinen Mengen nach und nach aus. Filtrat samt Waschfl. engt man auf 30 ccm ein, spült den Rückstand in einen Kolben, füllt auf 50 ccm auf, setzt 5 ccm verd. H_2SO_4 zu und läßt 1 Stde. bei Zimmertemp. und dann 24 Stdn. auf Eis stehen. Man bringt die ausgeschiedene Glycyrrhizinsäure auf

ein Filter, wäscht sie zuerst mit 15 ccm 2%ig. H_2SO_4 von 0° und darauf mit 15 ccm äthergesättigtem W. von 0° durch Auftröpfeln aus und trocknet das Filter über H_2SO_4. Dieses Filter zieht man in einem Kolben nacheinander mit 20, 20, 10, 10 und 10 ccm h. 95%ig. A. aus, filtriert die Auszüge in eine gewogene Schale, wäscht das Filter mit 15 ccm h. A. nach, dampft die vereinigten alkoh. Fll. ein, trocknet den Rückstand bei 100° und wägt. Die vom Glycyrrhizin-Nd. abgegossene Mutterlauge (s. o.) dampft man zusammen mit den Waschwässern nach vorherigem Sättigen mit NH_3 zur Sirupdicke ein, spült den Rückstand in einen Cylinder, füllt auf 18 ccm auf und versetzt die Fl. mit 2 ccm verd. H_2SO_4. Man läßt 1 Stde. bei Zimmertemp. und 24 Stdn. auf Eis stehen, bringt den Nd. auf ein Filter, wäscht mit 5 ccm 2%ig. H_2SO_4 und 10 ccm äthergesättigtem W. von 0° aus, trocknet über H_2SO_4, zieht das Filter mit 10, 10 und 5 ccm h. 95%ig. A. aus, filtriert die Auszüge, wäscht das Filter mit 5 ccm h. A. nach, dampft die alkoh. Fll. ein und trocknet den Rückstand bei 100°. Das Gewicht dieses Rückstandes gibt zusammen mit demjenigen der obigen Glycyrrhizinsäure den Glycyrrhizingehalt in 5 g Succus an. Gefunden wurden nach diesem Verf. in Baraccolakritzen 9,98—10,53% Glycyrrhizin.

Glycyrrhizinsäurebest. in der Süßholzwurzel. Von den beiden hier in Frage kommenden Verff. von Tschirch und Erikson und von Houseman (Amer. Journ. Pharm. **84**. 531; C. **1913**. I. 558) ist nur das letztere verwendbar. Es scheint quantitative Ausbeuten bei einem hohen Reinheitsgrade der S. zu geben. Es würde sich empfehlen, für den ersten Auszug absol. A. anzuwenden und diesem einige Tropfen NH_3 zuzufügen, um auf diese Weise die freie Glycyrrhizinsäure zu binden und in absol. A. unl. zu machen. (Arch. der Pharm. **254**. 65—134. 17/3. u. 13/4. 204—24. 6/5.) Düsterbehn.

Technische Chemie.

H. Thiesing, A. Schulze, J. Wilhelmi, W. Marzahn, K. Thumm, R. Kolkwitz und P. Schiemenz, *Zur Frage der Beseitigung der Kaliabwässer.* Berichte über 5 Untersuchungsreisen durch das Wipper- und Unstrutgebiet. Es sollte durch die Kgl. Landesanstalt für Wasserhygiene festgestellt werden, ob, wie weit und nach welchen Richtungen die Kaliendlaugen in den Vorflutern schädlich wirken, und bis zu welchem Grade eine Verhärtung und Versalzung des Flußwassers ohne wesentliche Beeinträchtigung des Selbstreinigungsvermögens der Flüsse und ohne sonstige erhebliche Schädigungen zulässig erscheint. Bei den schädlichen Wrkgg. der Verhärtung und Versalzung des Flußwassers wurde unterschieden zwischen: gesundheitlichen Interessen (Benutzung als Trinkwasser und zu Haushaltungszwecken, Beeinträchtigung von Wasserversorgungsanlagen, die mit versalzenen Flüssen in Verbindung stehen); landwirtschaftlichen Interessen (Einw. bei der Bewässerung von Wiesen oder bei Überschwemmungen auf den Pflanzenwuchs, Verwendung des Flußwassers zum Tränken von Vieh); fischereilichen Interessen; gewerblichen Interessen (Verwendbarkeit in Zuckerfabriken, Papierfabriken, in der Textilindustrie; inwieweit verträgt der mit Kaliendlaugen durchsetzte Vorfluter noch die Einleitung von Abwässern aus solchen Fabriken oder aus städtischen Kanalisationen? Verwendbarkeit des verhärteten und versalzenen W. als Kesselspeisewasser). — Bzgl. der Benutzung eines mit Kaliabwässern versetzten Flußwassers geben im Auszug mitgeteilte Schmeckverss. Aufschluß. Sie zeigen, daß ein Zusatz von 168 mg/l. $MgCl_2$ = 9,9 Härtegräden noch nicht schmeckbar ist. Als Höchstgrenze für einen durch Endlauge bedingten $MgCl_2$-Gehalt sind demnach 10 d. Gr. Zusatzhärte anzusehen. Es wird darauf hingewiesen, daß außer der Schmeckbarkeit noch andere hygienische Gesichtspunkte in Betracht kommen.

Bzgl. der übrigen Fragen muß auf die Originalarbeit verwiesen werden. Bei der Härtebest. hat sich die BLACHERsche Palmitatmethode bewährt. (Mitt. K. Landesanst. f. Wasserhygiene **1916**. 1—193. Juni 1916. [27/7. 1915.] Berlin-Dahlem.) BORINSKI.

O. Emmerling, *Versuche über die biologische Reinigung von Mälzereiabwässern.* Aus den mitgeteilten Verss. geht hervor, daß sich Mälzereiabwässer sowohl unvermischt, als auch mit Fäkalien versetzt mit gutem Erfolg biologisch reinigen lassen. Tropfkörper sind am meisten zu empfehlen und haben den großen Vorteil, daß ihr Betrieb sehr einfach ist und kaum einer Überwachung bedarf, sobald die günstigsten Bedingungen in jedem einzelnen Falle ermittelt worden sind. (Mitt. K. Landesanst. f. Wasserhygiene **1916**. 194—205. Juni. Berlin-Dahlem.) BORINSKI.

H. Klut, *Gutachtliche Äußerung der Königlichen Landesanstalt für Wasserhygiene über die Entfärbung, Enteisenung und Entmanganung des für die Zentralversorgung der Studt Neiße dienenden Wassers.* Eine von der Permutit-Aktiengesellschaft aufgestellte Wasseraufbereitungsanlage, die das für die Centralversorgung von Neiße dienende W. entfärben, enteisenen u. entmanganen soll, war zu prüfen. Das Rohwasser wird zunächst zur Entfärbung mit Aluminiumsulfat, bezw. Alaun versetzt, gelangt dann in Absitzbecken, von hier in die Enteisenungs- und schließlich in die Entmanganungsanlage. Zusammenfassend wird gesagt, daß auf Grund der an Ort und Stelle gemachten Beobachtungen, sowie nach den Untersuchungsergebnissen der entnommenen Proben die Entfärbung, Enteisenung und Entmanganung der W. mittels der beschriebenen Anlage in durchaus ausreichender Weise erreicht wird. In einem Nachtrag wird berichtet, daß späterhin die Menge der Aluminiumverbb. herabgesetzt und dafür kleine Mengen von $KMnO_4$ zugesetzt wurden. Außerdem wurde zur Entfernung der aggressiven CO_2 noch eine Filtration über Marmor eingeschaltet. Die getroffenen Maßnahmen haben sich gut bewährt. (Mitt. K. Landesanst. f. Wasserhygiene **1916**. 262—76. [21/3. 1915.] Juni. Berlin-Dahlem. Sep. v. Vf.) BORINSKI.

Wolfgang Weichardt und **Maximilian Wolff**, *Über einige handliche chemische Verfahren, kleine Mengen Trinkwasser schnell zu entkeimen.* (Vgl. RIEMER u. ENDRES, Münch. med. Wchschr. **63**. 212; C. **1916**. I. 572.) Geprüft wurden das *Desazonverfahren* der Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER, das *Permanganatverfahren* von TRÜBSBACH, das *Huminverfahren* von STRELL. (Vgl. Münch. med. Wchschr. **62**. 1158; C. **1915**. II. 851) und das *Tierkohleverfahren* von KRAUS u. BARBARA (vgl. Wien. klin. Wchschr. **28**. 1031; C. **1915**. II. 1087.) Das Desazonverfahren erwies sich als sehr bequem und bakteriologisch zuverlässig. Dagegen waren die mit Permanganat erzielten Ergebnisse unbefriedigend. Die Desinfektionswirkung war nicht zuverlässig, und das W. erlitt äußerlich und auch geschmacklich störende Veränderungen. Auch das Humin- und das Tierkohleverfahren sind bezüglich ihrer bakteriologischen Zuverlässigkeit noch verbesserungsbedürftig. Die Kosten der verschiedenen Verff. werden besprochen. (Öff. Gesundh.-Pflege **1**. 155—66 u. 193—206. Erlangen. Kgl. bakteriolog. Untersuchungsanst.) BORINSKI.

W. S. Landis, *Die Herstellung von Ammoniak aus Cyanamid.* Beschreibung praktischer Einrichtungen für den Großbetrieb nebst Rentabilitätsberechnungen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 156—60. Febrnar. [12/1.*] New York City.) GRIMME.

Henry S. Rawdon, *Mikrostrukturelle Änderungen beim Glühen von Bronze.* Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. Journ. of the Washington Academy of sciences **5**. 589; C. **1916**. I. 136). Vf. kommt auf Grund seiner mkr. Unterss. und physi-

kalischen Messungen zu folgenden Schlüssen: Die Erhitzung des Metalls bewirkt zunächst ein physikochemisches Gleichgewicht. Die dentritische Struktur bleibt auch noch bei 2-stünd. Erhitzen auf ca. 800° erhalten. Die Absorption des Eutektoiden hängt mehr von der Abkühlung als von der Verflüssigung ab. Die beobachtete fortschreitende Rekrystallisation deckt sich mit der Theorie TAMMANNS. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 109—14. Februar 1916. [20/9. 1915.] Washington D. C. Bureau of Standards.) GRIMME.

Gerhard Hübener, *Die Kautschukchemie im Jahre 1915.* Kritischer Jahresbericht über die Fortschritte der Kautschukchemie. (Kolloid-Zeitschrift **18**. 152 bis 162. Mai. [24/3.] Hagen i. W.) GROSCHUFF.

S. T. Peckham, *Mitteilungen über ein neues Bleichverfahren.* Vf. schlägt als Mittel zur Garn- und Gewebebleiche eine Lsg. von Bzl. in verd. Seifenlauge vor mit nachfolgender Chlorbehandlung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 108—9. Februar. [12/1.*] Brooklyn. New York.) GRIMME.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 292482 vom 23/11. 1913. [15/6. 1916].

(Die Priorität der österr. Anmeldung vom 20/11. 1913 ist beansprucht.)

Kuno Peche, Wien, *Verfahren zur Überführung von Cellulose in einfachere, zu Alkohol vergärbare Kohlenhydrate.* Die cellulosehaltigen Ausgangsprodd. werden der Einw. von celluloselösenden Bakterien ausgesetzt, und der erhaltene Schleim wird mit gespanntem Dampf, Alkalien, SS. oder durch Fermentwrkg. weiter zu einfachen, vergärbaren Kohlenhydraten abgebaut.

Kl. 6b. Nr. 292586 vom 12/2. 1913. [19/6. 1916].

Jokichi Takamine, New York City, *Verfahren zur Züchtung von Pilzen, die stärkeverzuckernde Enzyme erzeugen*, gekennzeichnet durch die Anwendung geschlossener Trommeln, die während des Wachstums der in den Trommeln ausgesäten Pilze in Umdrehung versetzt werden und zugleich einen Luftstrom über den Nährboden der Pilze innerhalb der Trommeln zu treiben gestatten.

Kl. 8i. Nr. 292588 vom 21/7. 1915. [14/6. 1916].

Anders Lauge Nielsen, Frederiksberg b. Kopenhagen, *Ersatzmittel für Leder*, bestehend aus den bei der Abvulkanisierung von Fahrraddecken mittels Cyankalium u. dgl. zurückbleibenden Leinwandstreifen, die in passender Dicke zusammengeklebt und außen mit einer Abnutzungsschicht versehen sind.

Kl. 8n. Nr. 292589 vom 22/6. 1915. [14/6. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Neuerung beim Druck von Textilstoffen.* Es werden Lsgg. von Acidylcellulosen in Alkoholen und Glykolsäure als Verdickungs-, bezw. Fixierungsmittel beim Druck von Textilstoffen verwendet. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung einer als *Serikose L* bezeichneten *Acetylcellulose.*

Kl. 12e. Nr. 292622 vom 6/5. 1915. [16/6. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 286122.)

F. Raschig, Ludwigshafen a. Rh., *Zylindrische Füllkörper für Absorptions- und Reaktionstürme.* Das Hauptpatent betrifft zylindrische Füllkörper aus Metall-

blech für Absorptions- und Reaktionstürme, deren Höhe annähernd gleich ihrem Durchmesser ist und zwischen 15 und 50 mm beträgt. Diese Füllkörper, welche in der Weise zur Turmfüllung verwendet werden, daß man sie regellos hineinschüttet, bieten den Vorteil innigster Berührung zwischen Fl. und Gas, ohne eine wesentliche Erhöhung des Gasdruckes hervorzurufen. Besonders für hohe Kolonnen werden zweckmäßig Füllkörper aus gegossenem Metall oder aus keramischen Stoffen verwendet.

Kl. 12e. Nr. 292694 vom 8/1. 1914. [23/6. 1916].

Jakob Kraus, Braunschweig, *Verfahren und Elektrode zum Reinigen von Gasen auf elektrostatischem Wege.* Die Gase werden in einem elektrostatischen Felde an nichtleitenden Elektroden vorbeigeführt, deren dem Gasstrom abgewandte Oberflächen elektrisch erregt sind, während die dem Gasstrom zugewandten Oberflächen keine oder eine geringere elektrische Spannung als die abgewandten Elektrodenflächen besitzen, und zwar läßt man den Gasstrom jeweils nur an einer derartigen Elektrodenfläche vorbeistreichen.

Kl. 12r. Nr. 292727 vom 24/7. 1915. [24/6. 1916].

Rudolf Mewes, Berlin, *Vakuumgefäß für verflüssigte Gase, insbesondere für flüssige Luft und flüssigen Sauerstoff*, dadurch gekennzeichnet, daß der Ausflußhahn im Innern des Gefäßes vom Boden bis in den oberen Teil des Füllraumes reicht und daselbst ausmündet. Es wird hierbei die Austrittsöffnung vor der direkten Berührung der Außenluft geschützt und daselbst Eisbildung verhindert, und ferner durch Umkippen der Flasche auf den Kopf ein selbsttätiges Hinausdrücken der flüssigen Luft durch den im Füllraum sich entwickelnden Luftdampf bewirkt.

Kl. 12i. Nr. 292728 vom 25/3. 1914. [22/6. 1916].

V. C. Coster van Voorhout, im Haag, *Verfahren zur Zurückgewinnung der Schwefelsäure aus Abfallschwefelsäure der Petroleumfabriken*, dadurch gekennzeichnet, daß der mit W. verd. schwefelsäurehaltige Teer in Autoklaven, welche mit direktem Dampf angewärmt werden, mit Kohlensäure unter Druck behandelt und die erhaltene Dünnsäure dann durch den Druck der Kohlensäure abgeblasen wird, worauf das schwere Öl und die Kohlensäure selbst aus dem Autoklaven herausgelassen werden.

Kl. 12i. Nr. 292729 vom 13/11. 1913. [23/6. 1916].

Hans Karplus, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Graphit in kolloidaler Form*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Graphit* mit starken Oxydationsmitteln peptisiert. Durch Anwendung geeigneter Tempp. wird die B. von Graphitsäure vermieden. Als Oxydationsmittel kommen für das vorliegende Verf. Lsgg. oder Aufschwemmungen von Permanganaten, z. B. $KMnO_4$, von Chromsäure, Chromaten, Perchromaten, Chloraten, Perchloraten in H_2SO_4 oder HNO_3 in Betracht. Man kann auch Aufschwemmungen von PbO_2 in HNO_3 und MnO_2 in H_2SO_4 oder HNO_3 benutzen. Man kann die verschiedenen Oxydationsmittel auch in Mischung miteinander, ebenso wie auch nacheinander anwenden. Rauchende Salpetersäure zeigt die gewünschte zerteilende Wrkg. nicht. Um ein Ausflocken der Sole durch Elektrolyte oder die Kohlensäure der Luft zu verhindern, kann man die fertig gebildete Sole durch Schutzkolloide stabilisieren.

Kl. 12m. Nr. 292616 vom 8/7. 1913. [21/6. 1916].

Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen, Niederrh., *Verfahren zur Herstellung von Chromoxydverbindungen aus Chromsäure, bezw. Chromaten.* Man reduziert die Chromsäure, bezw. die Chromate mit Glucosen oder

anderen aus Kohlenhydraten gewonnenen Zuckerarten entweder bei Abwesenheit von anderen freien SS. oder in neutraler oder in alkal. Lsg., gegebenenfalls unter Zusatz von Thiosulfat, mit der Maßgabe, daß im Falle der Verwendung freier Chromsäure mindestens 2 Moleküle *Chromsäure* auf 1 Molekül *Glucose* unter solchen Bedingungen zur Einw. gebracht werden, daß freiwillig eine heftige, von lebhafter Gasentw. und Temperaturerhöhung begleitete Rk. erfolgt. Man erhält entweder unl. *Chromoxydhydrat* — anscheinend an Kohlensäure gebunden — in Form schwarzglänzender Körner, welches sich unter Gasentw. leicht in S. löst, oder l. Chromoxydhydrat, welches durch Zusatz von SS. in Salze beliebiger Basizität übergeführt werden kann.

Kl. 12o. Nr. 292531 vom 23/2. 1913. [14/6. 1916].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Kondensationsprodukte.* Man gelangt zu wasserlöslichen Kondensationsprodd. von technischer Bedeutung, wenn man *Naphthalinsulfosäuren* oder ihre Homologen bei An- oder Abwesenheit von kondensierend wirkenden Mitteln mit *Formaldehyd* oder Formaldehyd entwickelnden Stoffen behandelt. Im Fall der Verwendung von Schwefelsäure als Kondensationsmittel ist ein allzu großer Überschuß derselben, sowie eine allzu lange Einw., namentlich in der Wärme, zu vermeiden, damit nicht im wesentlichen wasserunl. Prodd. entstehen. Man kann zu l. Prodd. auch gelangen, wenn man die wasserunl. Einwirkungsprodd. von Formaldehyd, bezw. Formaldehyd entwickelnden Mitteln auf *Naphthalin* oder seine Homologen (vgl. Pat. 207743; C. **1909**. I. 1208) durch Behandeln mit sulfierend wirkenden Mitteln in wasserlösliche Verbb. überführt. Die so erhältlichen Substanzen haben u. a. die wertvolle Eigenschaft, daß sie die wl. Bestandteile natürlicher *Gerbstoffe* mit Leichtigkeit lösen.

Kl. 12o. Nr. 292544 vom 30/6. 1914. [15/6. 1916].

(Die Priorität der österr. Anm. vom 22/8. 1913 u. 16/3. 1914 ist beansprucht.)

Kinzlberger & Comp., Prag, *Verfahren zur Darstellung von Oxalsäure aus Zucker und anderen Kohlenhydraten*, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxydation durch Stickoxyde in Ggw. von Molybdän- oder Vanadinverbb. bewirkt wird. Die entweichenden Stickoxyde können durch Vermischen mit Luft wieder in Untersalpetersäure übergeführt werden. Der Zucker wird entweder in trockenem Zustande der Einw. der Untersalpetersäure ausgesetzt, oder es werden Lsgg. von Zucker in W. oder Salpetersäure benutzt. Nach dem Auskrystallisieren der *Oxalsäure* kann die Mutterlauge wieder zum Auflösen des Zuckers verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 292545 vom 8/5. 1914. [14/6. 1916].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von halogenhaltigen Derivaten des Glycinamids.* Substanzen der Formel $NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(R_1)(R_2)(R_3)X$ (R_1, R_2 u. R_3 = Alkyl; X = Halogen), die sich zur therapeutischen Verwendung eignen, werden durch Einw. von Ammoniak auf Halogentrialkylglycinester oder durch Einw. von Halogenalkyl auf Dialkylglycinamide erhalten. — *Bromtrimethylglycinmethylester* (F. 179—181°; in W., A. und Eg. ll.; in Bzl. und Lg. unl.) gibt mit alkoh. Ammoniak das *Bromtrimethylglycinamid*, weiße Nadeln (aus A.), F. 202—203°; in W., h. Eg. und A. sll., in Ä., Aceton, Chlf., Lg. und PAe. unl. — Das aus *Jodtrimethylglycinmethylester*, F. 153,5—154,5°, dargestellte *Jodtrimethylglycinamid* bildet derbe Krystalle, F. 191°; in W., h. A. u. Eg. sll., in Aceton wl., in Ä., Lg. u. Bzl. unl. — Aus *Diäthylglycinamid* entsteht beim Erhitzen mit Bromäthyl auf 50—100° *Bromtriäthylglycinamid*, weiße Krystalle, F. 142—143°; in W., A. u. Essigester ll., in Bzl., Ä., Xylol u. Lg. unl. — Das aus

Diäthylglycinamid und Jodäthyl oder aus *Jodtriäthylglycinäthylester* und alkoh Ammoniak dargestellte *Jodtriäthylglycinamid* bildet weiße Nadeln, F. 150,5—152,5° in W., h. A. und Eg. sll., in Aceton wl., in Ä., Bzl. und Lg. unl.

Kl. 12o. Nr. 292590 vom 11/9. 1914. [16/6. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zu Darstellung von 9,10-Dihalogenanthracen-β-monosulfosäuren.* Es wurde gefunden daß man aus 9,10-Dihalogenanthracen unter Anwendung der erforderlichen Mengen anhydridhaltiger Schwefelsäure reine 9,10-Dihalogenanthracen-β-monosulfosäure erhält, wenn man die Einw. in Ggw. solcher indifferenter Mittel vornimmt, welche sich mit Oleum mischen, ohne selbst sulfiert zu werden. Als bestes u. wohlfeilstes Mittel hat sich Nitrobenzol erwiesen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *9,10-Dichloranthracen-β-monosulfosäure*, deren Chlorid bei 193° schm.

Kl. 12o. Nr. 292649 vom 17/3. 1911. [20/6. 1916].

(Die Priorität der britischen Anm. vom 20/12. 1910 ist beansprucht.)

Olverwertung G. m. b. H., Magdeburg, *Verfahren zur Darstellung von gesättigten Fettsäuren und deren Glyceriden* aus den entsprechenden ungesättigten Verbindungen durch Hydrierung, dadurch gekennzeichnet, daß als Wasserstoffüberträger ein fein verteiltes Metalloxyd verwendet wird. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Nickeloxyd* und *Nickeloxydul* bei der Hydrierung von *Leinöl* und von *Fischöl*, sowie von voluminösem *Kupferoxyd* und voluminösem *Eisenoxydul* bei der Überführung von *Ölsäure* in *Stearinsäure.*

Kl. 12o. Nr. 292681 vom 23/6. 1914. [20/6. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon.* Es wurde gefunden, daß man *Anthracen* mit guter Ausbeute zu *Anthrachinon* oxydieren kann, wenn man es in neutralen oder besser alkal. Lösungs- oder Suspensionsmitteln, wie z. B. Ammoniak, Pyridin usw., zweckmäßig unter Zusatz von Katalysatoren, bezw. Sauerstoffüberträgern, mit Sauerstoff oder Luft unter Druck erhitzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung einer wss. Anthracenpaste unter Zusatz von Ammoniak ohne und mit Verwendung von Katalysatoren, wie Kupferoxyd, Nickel-, Kobalt-, Eisen- oder Bleiverb.; man kann auch Anthracen mit krystallisiertem Kupfersulfat, Pyridin und Sauerstoff oder Luft bei 170° zu Anthrachinon oxydieren.

Kl. 21h. Nr. 292618 vom 10/11. 1914. [15/6. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 290745.)

Pfretzschner & Co., Pasing-München, *Verfahren zum Verbinden von überlappten Blechen aus Aluminium, Messing und anderen Metallen oder Metallegierungen ohne eigentliche Schweißtemperatur.* Bei dem Verf. des Hauptpat. wird die Schweißung durch den elektrischen Strom bewirkt u. während des Stromdurchganges unmittelbar an die Berührungsstelle eine Kühlflüssigkeit geleitet. Die Kühlung kann auch zweckmäßig durch Aufblasen von Gasen erfolgen.

Kl. 22f. Nr. 292695 vom 11/12. 1913. [24/6. 1916].

Emil Barthelmess, Neuß a. Rh., *Vorrichtung zur Herstellung von Bleioxyd aus fein zerstäubtem, geschmolzenem Blei* mittels Sauerstoffs oder eines sauerstoffhaltigen Gasgemisches (z. B. Luft) oder eines Gemenges solcher mit Wasserdampf, wobei die Zerstäubung durch ein schnell umlaufendes, auf die Oberfläche des Bleibades aufschlagendes Rührwerk bewirkt wird. Das Rührwerk ist dem inneren Profil des vom Bleibad schräg aufsteigenden Raumes (des sogenannten Oxydations

aumes) möglichst genau angepaßt, während sein in das Bad eintauchendes Schleuderrad als Ventilator ausgebildet ist, um einerseits an der Innenwand des Oxydationsraumes sich festsetzendes Bleioxyd loszuschaben und andererseits den zur Oxydation und zur Ableitung des entstandenen Bleioxydstaubes erforderlichen Gasstrom anzusaugen.

Kl. 22i. Nr. 292732 vom 3/7. 1914. [23/6. 1916].

(Die Priorität der schweizerischen Anm. vom 10/2. 1914 ist beansprucht.)

Chemische Fabrik Brugg, Akt.-Ges. in Brugg, und **Heinrich Eschmann**, Zürich, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung eines als Glaserkitt verwendbaren Öl-kittes*, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil der Schlämmkreide mit Papierfasern und möglichst wenig W. zu einem homogenen Brei zusammenkocht, diesen trocknet und sodann unter Zusatz des Restes der Kreide mit der erforderlichen Menge Leinöl, bezw. Firnis zu Kitt verarbeitet.

Kl. 23d. Nr. 292496 vom 25/11. 1913. [14/6. 1916].

Egon Böhm, Hamburg, *Verfahren zur Spaltung von Fetten und Ölen* durch W. mittels indirekter Beheizung u. unter Anwendung eines Druckbehälters, dessen innere Teile aus von Fettsäure nicht angreifbarem Metall bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß der Druckbehälter unter völliger Luftverdrängung mit Fett und W. vollständig angefüllt, die Fett-Wassermischung mittels Rührwerks in inniger Emulsion erhalten, auf über 200° erhitzt und dabei unter einem solchem Überdruck gehalten wird, daß Wasserdampf in dem Druckbehälter sich nicht entwickeln kann.

Kl. 48d. Nr. 292603 vom 7/5. 1915. [15/6. 1916].

(Die Priorität der italien. Anm. vom 11/5. 1914 und 18/12. 1914 ist beansprucht.)

Berardo Guerini, Brescia, *Verfahren zum Oxydieren der Oberfläche von eisernen Gegenständen*, dadurch gekennzeichnet, daß diese mit einer warmen, alkal. Pikrinsäurenatriumlsg. behandelt werden.

Kl. 49f. Nr. 292712 vom 10/5. 1914. [22/6. 1916].

Theodor Kautny, Düsseldorf-Grafenberg. *Verfahren zur Verhinderung der Überhitzung des Materials bei der autogenen Schweißung durch Kühlung.* Der zu schweißende Körper wird bei Vornahme der Arbeit in einem Wasser- oder Flüssigkeitsbade so gelagert, daß die zu schweißende Stelle von der Fl. überdeckt wird.

Kl. 57b. Nr. 292723 vom 20/7. 1915. [23/6. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 288328).

G. W. Adolf Sosna und **Julius E. Biedebach**, Bremen, *Photographisches Aufnahmematerial (Platten, Films, Papier usw.) mit Farbzusatz, durch welchen eine Abschwächung der Lichtempfindlichkeit bewirkt wird.* Nach dem Hauptpat. wird das Aufnahmematerial mit einer Färbung mit violetten Farbstoffen oder deren Nuancen versehen, welche die aktinisch wirkenden Strahlen gewisser Kunstlichtarten unschädlich machen, ohne die Wirksamkeit des Tageslichts wesentlich zu beeinträchtigen. Diese Farbstoffe können zugleich Sensibilisatoren für bestimmte Lichtarten sein. Um die Platte während des Entwickelns auch unempfindlich gegen gedämpfte Tageslichtstrahlen zu machen, werden neben den Filterfarbstoffen Chemikalien, beispielsweise Phenolphthalein, in die Emulsion eingebracht, welche die Emulsion nicht beeinflussen, dagegen beispielsweise mit dem Alkali des Entwicklers eine Färbung der Emulsion im Entwickler herbeiführende Verbb. eingehen, die als Schutzfärbung der Emulsion auch gegen gedämpfte Tageslichtstrahlen dienen.

Kl. 78e. Nr. 292554 vom 23/6. 1914. [14/6. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 282780.)

C. A. Baldus und **A. Kowastch**, Charlottenburg, *Zündverfahren für Sprengladungen.* Nach dem Hauptpatent wird in der Sprengkapsel eine Mischung aus etwa 60% Kieselgur und 40% Petroleum mit flüssiger *Luft* hergestellt. Es kann die Detonationsgeschwindigkeit und die Brisanz bedeutend erhöht werden, wenn man der Zündungsmasse Magnesium, Aluminium o. dgl. hochgradig verbrennbare Stoffe zufügt.

Kl. 80b. Nr. 292481 vom 9/2. 1915. [9/6. 1916].

Clemens Arthur Kobisch, Zehren, Sachsen, *Verfahren, keramische Gegenstände mit oder ohne Glasur oder Engobe, wie Blumentöpfe, Vasen, Bauterrakotten usw. durch Aufbringen von keramischen Teilen, Glas- oder Porzellanperlen. Glasstückchen, Steingut- oder Porzellanstückchen farbig zu verzieren.* Es werden die Zierstückchen in Abständen verteilt in den lederharten, sonst fertigen Scherben ohne Anwendung von Haltemitteln eingewalzt oder sonst eingedrückt, worauf bei einer dem Scherben entsprechenden, die eingedrückten Zierstücke nicht erweichenden Temperatur gebrannt wird.

Kl. 80b. Nr. 292561 vom 13/8. 1914. [14/6. 1916].

Wilhelm Olschewsky, Coswig i. Anh., *Verfahren der Herstellung von Kalkmörtel.* Es wird dem Kalkhydrat Papiermasse in feinster Verteilung zugemischt.

Kl. 80b. Nr. 292652 vom 17/4. 1912. [20/6. 1916].

Eduard Pohl, Rhöndorf a. Rh., *Verfahren der Herstellung von Sintermagnesit und Sinterdolomit nach den für Portlandzement üblichen Verfahren aus feingemahlener, Sintermittel enthaltender Rohmasse.* Es wird der richtige Satz ganz oder im wesentlichen aus Mischungen von reinen und unreinen, dichten und krystallinischen Magnesiten oder Dolomiten oder deren Bestandteile enthaltenden Nebenerzeugnissen gebildet. Dadurch gelingt es, jeden natürlich vorkommenden reinen oder unreinen, dichten oder krystallinischen Magnesit oder Dolomit oder deren Bestandteile enthaltende Nebenerzeugnisse der Herstellung von Sintermagnesit oder Dolomit zugänglich zu machen.

Bibliographie.

Begemann, O. H. K., Beiträge zur Kenntnis pflanzlicher Oxydationsfermente. Ber. 1915. 8. 192 SS. mit 28 Figuren.

Grünbaum, F., und **Lindt, R.**, Das physikalische Praktikum des Nichtphysikers. Theorie u. Praxis der vorkommenden Aufgaben für alle, denen Physik Hilfswissenschaft ist. 2., erweiterte Auflage. Leipzig 1916. 8. XIX u. 425 SS. mit 131 Figuren. Gebunden. Mark 6,20.

Lassberg, J. v., Wärmetechnische und wärmewirtschaftliche Untersuchungen aus der Sulfitzellstoff-Fabrikation. Berlin 1916. 8. VI u. 88 SS. mit 24 Figuren. Mark 2,60.

Meyer, H., Analyse u. Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. 3., vermehrte und umgearbeitete Auflage. Berlin 1916. gr. 8. XXXII u. 1056 SS. mit 328 Figuren. Mark 42.

Schluß der Redaktion: den 17. Juli 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band II. **Nr. 6.** **9. August.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

William D. Harkins und **Ernest D. Wilson**, *Wechselseitige elektromagnetische Masse und die Struktur des Atoms.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **95**. 1—19; C. **1915**. I. 643.) Byk.

William D. Harkins und **Ernest D. Wilson**, *Das Wasserstoff-Heliumsystem und die Struktur der komplexen Atome.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **95**. 20—38; C. **1915**. I. 643.) Byk.

The Svedberg, *Chemische Reaktionen in anisotropen Flüssigkeiten.* (*Zweite Mitteilung.*) (Vgl. Kolloid-Zeitschrift **18**. 54; C. **1916**. I. 959.) Vf. vergleicht die Ersetzungsgeschwindigkeit einer Anzahl organischer Substanzen, die in Paraazoxyphenetol gelöst sind, mit und ohne Anwendung eines Magnetfeldes. Dieses verwandelt die krystallinische Fl. in einen fl. Krystall. Der Fortschritt der Rk. wird wie früher durch das elektrische Leitvermögen verfolgt. Die verwendeten organischen Substanzen waren: *Pikrinsäure*, *Trinitroresorcin*, *Retenpikrat*, *Pyrogallol*, *Maleinsäure*. Die Zunahme der Leitfähigkeit und damit wahrscheinlich auch die chemische Reaktionsgeschwindigkeit wird durch das Magnetfeld wesentlich herabgesetzt. (Kolloid-Zeitschrift **18**. 101—6. April [März]. Upsala.) Byk.

Ernst Küster, *Über die morphologischen Charaktere der Liesegangschen Ringe. Beiträge zur Kenntnis der Liesegangschen Ringe und verwandter Phänomene.* IV. (Vgl. Kolloid-Zeitschrift **14**. 307; C. **1914**. II. 288.) Legt man auf Agar-Agar, in dem 1% KJ gelöst ist, ein Kryställchen $PbNO_3$, so wird das diffundierende Nitrat gefällt, und das entstehende PbJ_2 bildet außerordentlich scharfe gelbe Ringe, deren Entstehung und Wachstum sich unter dem Mikroskop verfolgen läßt. Der Rhythmus der Ringe ist ein radialer, mit dem sich aber auch ein tangentialer kombiniert, indem sich der Niederschlagsring fragmentiert. Ringfragmente unregelmäßiger Art und regelmäßige Punktreihen an Stelle der Ringe entstehen da, wo das Diffusionsgefälle der beiden in der Agarplatte vereinigten Komponenten schwach, der Krümmungsradius der Ringe schon ansehnlich groß geworden ist. Beim Zusammentreffen zweier verschiedener Ringsysteme resultieren Verwerfungen. Das Wachstum der Ringe läßt sich bei den PbJ_2-Präparaten auch in vertikaler Richtung verfolgen. Es tritt auch ein Tiefenrhythmus auf, wobei zwei und mehr Ringe übereinander entstehen, die durch PbJ_2-freie oder -arme Agarschichten voneinander getrennt sind. Betreffend die rhythmische Krystallisation werden für die Natriumphosphate einige Versuche beschrieben. (Kolloid-Zeitschrift **18**. 107—16. April. [Februar.] Bonn.) Byk.

N. Isgaryschew, *Über die Passivität der Metalle.* Vf. untersuchte die kathodische *Polarisation* von *Cd* in Ggw. von CH_3OH, die Polarisation von Cd | Cl in ..., die Polarisation der *Zn* | *Zn''-Elektrode* in CH_3OH, der *Cu* | *$CuCl_2$-Elektrode* in

Ggw. von CH_3OH und A., die Polarisation der *Ag | $AgNO_3$-Elektrode* in Ggw. von CH_3OH u. die Polarisation der *Ni | $NiCl_2$-Elektrode* in Ggw. von CH_3OH. Die Ergebnisse werden vom Vf. folgendermaßen zusammengefaßt. Es wurde festgestellt, daß bei *Metallen*, wie *Cd*, *Zn*, *Cu* und *Ag*, welche in der wss. Lsg. ihrer Salze keine Erscheinungen der chemischen *Polarisation* zeigen, diese in hohem Maße bei Zugabe von *Alkoholen* auftritt, und zwar proportional zur Konzentration. Eine Sonderstellung nimmt *Ni* ein, dessen Polarisationsgrad bei Zugabe von CH_3OH nicht nur nicht größer wird, sondern in 100%ig. CH_3OH sogar stark abnimmt. Die wahrscheinlichste Ursache der Polarisation in den untersuchten Fällen stellt der langsame Verlauf der Elektrodenvorgänge dar. Da die Zus. des Lösungsmittels die Geschwindigkeit der Elektrodenvorgänge in so hohem Maße beeinflußt, so erscheinen die Hypothesen, welche annehmen, daß die kathodische Polarisation von der Langsamkeit der Ionenentladung an der Elektrode abhängt, weniger wahrscheinlich; als Hauptursache der Polarisation mußte der langsame Verlauf der Rk. der Ionenbildung in der Lsg. angenommen werden. Der Verlauf der Ionisation in der Lsg. kann auf Grund der Hypothese, nach der der Elektrodenvorgang von der Geschwindigkeit der B. u. des Zerfalles von Solvaten abhängig ist, erklärt werden, und zwar folgendermaßen: Bei der Dissoziation eines Salzes in einem gemischten Lösungsmittel stellt sich das Gleichgewicht: Salz $\rightleftharpoons$ komplexe Ionen, ein.

$$[Me(H_2O)_n(A.)_m]^{x\cdots} \rightleftharpoons Me^{x\cdots} + H_2O + A. \text{ oder}$$
$$[Me(Alkohol)_q]^{x\cdots} \rightleftharpoons Me^{x\cdots} + A.$$

Der elektrolysierende Strom zerstört das Ion $Me^{x\cdots}$ und schlägt das Metall an der Kathode nieder. Das gestörte Gleichgewicht wird durch die stufenweise Dissoziation des Salzes wieder hergestellt. Dieser Vorgang findet in Ggw. von A. mit einer Geschwindigkeit statt, die der Konz. des A. umgekehrt proportional ist; die Erhöhung der Konz. hat offenbar ein Überwiegen der Alkoholmoleküle in den Solvationen zur Folge. Aus den Unterss. der Elektrodenpotentiale im Moment des Stromdurchganges und der Gleichgewichtspotentiale der entsprechenden Metalle ergibt sich folgendes: Die Erscheinungen der *Passivität*, d. h. der Polarisation der Elektroden bei der Elektrolyse und die *Passivierung der Gleichgewichtspotentiale* derselben Metalle stehen in keiner unmittelbaren u. geraden Beziehung zueinander. Die Verss. ergaben, daß Metalle, welche bei der Elektrolyse stark polarisiert werden, in manchen Fällen völlig aktive Potentiale ergeben. Die kinetische Theorie der Passivität muß deshalb auf Polarisationserscheinungen beschränkt werden. Die Gleichgewichtspotentiale von Metallen werden hauptsächlich aus dem Grunde passiviert, daß auf der Oberfläche der Elektroden, unter dem Einfluß von Oxydationsprozessen eine aus Oxyden bestehende Schicht entsteht, die wahrscheinlich unter Beteiligung der Lösungsmittelmol. zustande kommt. Die Beständigkeit und die passivierende Wrkg. dieser Schichten hängt hauptsächlich sowohl von der Natur des Metalles und des Elektrolyts, wie von der Natur des Lösungsmittel ab. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1337—73. 27/9. 1915. Physik.-chem. Lab. Handelsins. Moskau.) SCHÖNFELD.

Lüppo-Cramer, *Kolloidchemie und Photographie.* XXXVIII. *Eine Entwicklungsbeschleunigung durch Farbstoffe.* (Vgl. Kolloid-Zeitschrift **17**. 135; C. **1916**. I. 869.) Die Farbensensibilisatoren der Isocyaninreihe erzeugen unter bestimmten Bedingungen Schleier. Dieser bleibt aus, wenn man statt mit Hydrochinon mit Metol oder in anderer Weise entwickelt. Auch die Reduktion von $AgNO_3$-Lsgg. wird durch Pinachrom beschleunigt. (Kolloid-Zeitschrift **18**. 163—65. Mai. [26/2.] Frankfurt a. M. Wissensch. Lab. d. Dr. C. SCHLEUSSNER, A.-G.) BYK.

H. Ambronn, *Über das Zusammenwirken von Stäbchendoppelbrechung und Eigendoppelbrechung. I.* Vf. berechnet numerisch für isotrope, parallel gerichtete täbchen innerhalb einer Fl. von abweichendem Brechungsexponenten die einetende Doppelbrechung, sowie die Dispersion dieser Doppelbrechung für eine nzahl verschiedener Wellenlängen. Charakteristisch für diese Art der Dispersion nd dabei starke Abweichungen in der Reihenfolge der Interferenzfarben, wie lche experimentell bei verschiedenen Varietäten der Apophyllite und bei Mischrystallen von Blei- u. Strontiumdithionat beobachtet worden sind. Ähnliche Erheinungen sind bei gedehnten Celloidinstreifen zu bemerken, die annähernd eine truktur besitzen, wie sie bei den Rechnungen des Vfs. vorausgesetzt wurde. Neben ieser Art von Doppelbrechung ist auf die Eigendoppelbrechung der mit der Fl. nbibierten Stäbchen Rücksicht zu nehmen. (Kolloid-Zeitschrift **18**. 90—97. April. 3/3.] Jena. Univ.-Inst. f. Mikroskopie.) Byk.

Manne Siegbahn, *Über die Existenz einer neuen Liniengruppe (Reihe M) in en Spektren von hoher Frequenz.* Die Gruppe ist eine solche von größerer Wellenge als die L-Reihe. Vf. fand sie zunächst bei Ur mit Hilfe eines Vakuumektrographen und einer Gipsplatte als Krystallbeugungsgitter auf. Doch kommt e auch bei Th, Bi, Pb, Tl, Au vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 787—88. 2/5.) Byk.

J. Vallot, *Über ein Gesetz, das die Wärmeabsorption eines Gefäßes mit den rechungsindices seines Materials und der in dem Gefäß enthaltenen Flüssigkeit rknüpft.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 127; C. **1915**. II. 819.) Die über beschriebene Methode ist auf stark viscose u. stark gefärbte Fll. nicht anendbar. Für diese Fälle bestimmt Vf. den Zusammenhang zwischen der Differenz der Brechungsindices von Gefäß u. Fl. und der Absorption einer Fl.-Schicht n Gefäß capillarer Dicke. Beide Größen ergeben sich als umgekehrt einander roportional. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 504—6. 3/4.) Byk.

C. Raveau, *Vollständiger Ausdruck für die reversible Lösungswärme in einem ichtigen Lösungsmittel.* Die Formel wird durch einen Kreisprozeß gewonnen, bei m nur die Kontraktion vernachlässigt wird, die bei der Vermischung zweier hezu gesättigter Lsgg. eintritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 756—57. 15/5.) Byk.

Anorganische Chemie.

Paul Gaubert, *Eine krystalline Modifikation des Schwefels in Sphärolithen mit hraubenförmigem Bau.* Je nach dem Grade der erfolgten Erhitzung u. der Erarrungsgeschwindigkeit lassen sich bei der Beobachtung unter dem Deckglas indestens vier leicht erkennbare Modifikationen des S unterscheiden. Die eine rselben entsteht nach erfolgter Erhitzung auf 120 oder noch besser auf über 160° i rascher Abkühlung und unterscheidet sich von der gleichzeitig erscheinenden Form durch schwache Doppelbrechung und bläuliche Farbe (Folge der Faserigit der Sphärolithen). Ihre Sphärolithen weisen verschiedenen Bau auf (schwach ppelbrechender, rhombischer und monokliner Schwefel, aus unregelmäßig gegerten u. konturierten Blättchen bestehende Sphärolithe). Vf. konnte zum ersten al solche finden, die aus sehr feinen Fasern mit schraubenförmigem Bau beanden, aber meist bei weitem nicht die Regelmäßigkeit des Malonamids, Kodeins, nebains, Cholesterins usw. aufwiesen. Die Fasern zeigen meist nicht mehr als Umgänge von je 0,2 mm Höhe. Der als besondere Form beschriebene trichi-

tische S gehört auch zu dem schraubenartig gebauten. Da schraubenförmiger Ba von Fasern bis jetzt nur bei Körpern mit Drehungsvermögen oder bei mit solche verwachsenen inaktiven gefunden worden ist, so darf angenommen werden, da die hier studierten Krystalle zur enantiomorphen Klasse im rhombischen ode monoklinen System gehören. Zu dem mit schraubenförmigem Bau ausgestattete Chalcedon, Dufrenit, Dahllit und einer Gedritvarietät kommt nunmehr als einfache Körper der S. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 554—56. [10/4.*]) ETZOLD.

Alb. Colson, *Über die Folgerungen aus dem Vergleich der reversiblen Lösunge mit den gesättigten Dämpfen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 414; C. 1916 I. 549.) Vf. leitet thermodynamisch ab, daß das Verschwinden der Gleichgewichts wärme nicht notwendig bei der gleichen Temp. eintritt wie das Maximum der Lös lichkeit. Dies bestätigt sich am *Gips*, bei dem die genannte Wärmegröße bei 23 verschwindet, während das Löslichkeitsmaximum jedenfalls über 32° liegt. (C. r. d l'Acad. des sciences **162**. 753—56. 15/5.) BYK.

K. Fajans und **J. Fischler**, *Über die Löslichkeit der Salze isotoper Element* Unter der Voraussetzung, daß gesättigte Lsgg. einander entsprechender Salze *iso toper Elemente* die gleiche molare Zus. haben und in gleichen Volumina die gleich Anzahl Mole der Salze enthalten, folgt aus dem verschiedenen Mol.-Gew. de Salze, daß sowohl ihre in g pro Liter ausgedrückte Löslichkeit, als auch die I der gesättigten Lsgg. verschieden sein müssen. Zur Entscheidung dieser Frag wurde die D. gesättigter Nitratlsgg. isotoper *Bleiarten* bestimmt, von denen da eine Präparat aus Carnotit stammte (Pb′ = 206,59), und das andere ein gewöhn liches Handelsblei (Pb = 207,15) war. Der gesuchte Unterschied der D.D. existie tatsächlich; zu einer genauen Messung dieses Unterschiedes war aber die Reprodu zierbarkeit der Verss. noch nicht genügend. Aus den mitgeteilten Dichtebests läßt sich hinsichtlich der molaren Löslichkeit der beiden Pb-Nitrate folgern, da ein Unterschied dieser Löslichkeiten, wenn er vorhanden ist, kleiner als $1^0/_{00}$ sei muß. (Ztschr. f. anorg. Ch. **95**. 284—96. 26/5. [7/3.] Karlsruhe. Techn. Hochschul Inst. f. physikal. Chemie.) BUGGE.

K. Fajans und **M. Lembert**, *Über eine Methode zur relativen Atomgewicht bestimmung isotoper Elemente.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Prinzip der von den Vf ausgearbeiteten Lösungsmethode läßt sich folgendermaßen formulieren: Der Unte schied im Gewicht eines bestimmten Vol. der gesättigten Nitratlsgg. zweier *Blei arten* steht in demselben Verhältnis zum mittleren Gehalt der Lsgg. an Pb w der Unterschied im At.-Gew. der betreffenden zwei Bleiarten zu ihrem mittlere At.-Gew. Zu den Verss. wurden die Nitrate von 3 Bleiarten benutzt, deren At Geww. von TH. W. RICHARDS und M. LEMBERT durch die Analyse des Chlorid direkt bestimmt worden waren: gewöhnliches Blei (Pb = 207,15), Blei aus Carnot (Pb′ = 206,59) und Blei aus Joachimsthaler Pechblende (Pb″ = 206,57). Für da spezifische Gewicht $D.^{24,45}_4$ der bei 24,45° gesättigten Lsgg. dieser Bleinitrate wurde folgende Werte gefunden: $Pb(NO_3)_2$ 1,444499 ± 0,000013, $Pb'(NO_3)_2$ 1,443587 ± 0,000016, $Pb''(NO_3)_2$ 1,443586 ± 0,000015. Durch direkte gravimetrische Analy der gesättigten Lsgg. von $Pb(NO_3)_2$ und $Pb'(NO_3)_2$ nach der Sulfatmethode wurd gefunden, daß die molare Löslichkeit dieser Nitrate bis auf $^3/_4{}^0/_{00}$ übereinstimm und zwar beträgt die molare Löslichkeit des Bleinitrats bei 24,45° 1,6172 M $Pb(NO_3)_2$/Liter. Die molare Zus. der genannten zwei Lsgg. wurde bis auf $1^1/_4{}^0/$ als gleich gefunden; sie beträgt 0,03205 Mol. $Pb(NO_3)_2$/Mol. H_2O. Aus der Zu der Lsgg. und dem At.-Gew.-Unterschiede der betreffenden Bleiarten läßt sich d zu erwartende Gewichtsunterschied zwischen einem bestimmten Vol. der Lsg

erechnen und mit dem aus der Dichtebest. folgenden vergleichen. Beide Werte immen gut überein, so daß das Prinzip der Methode als bestätigt und ihre Anendbarkeit zur relativen At.-Gew.-Best. der Isotopen für erwiesen angesehen erden kann. Im theoretischen Teil der Arbeit wird das Verhalten der Gemische otoper Elemente diskutiert; es werden ferner Vorschläge für die Klassifikation nd Nomenklatur der chemischen *Elemente* gemacht. (Ztschr. f. anorg. Ch. **95**. 97—339. 26/5. [Februar]. Karlsruhe.) BUGGE.

Organische Chemie.

Thadée Peczalski, *Einfluß der Temperatur auf die Struktur der Paraffine.* ängeres Erwärmen von Paraffinen auf eine Temp. etwas unterhalb des F. bewirkt eine Änderung der Struktur, die sich in einer Veränderung der D., der ransparenz und des elektrischen Leitvermögens äußert. Die mkr. Unters. zeigt, aß es sich dabei um eine Krystallisation überschmolzener Teilchen, Wachstum er Krystalle und vielleicht auch eine Veränderung ihrer Orientierung handelt. C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 784—85. 22/5.) BYK.

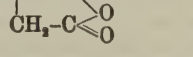
William Caldwell, *Chlor- und Bromtriäthylphosphinacetaldehyd. Chlortriäthylphosphinacetal*, aus molekularen Mengen Monochloracetal u. Triäthylphosphin ei 115—120° im Rohr, zähe Fl., ll. in W.; $(C_{12}H_{25}O_2ClP)_2PtCl_4$, gelbe Nadeln aus ., wl. in W. — *Chlortriäthylphosphinacetaldehyd*, $C_8H_{18}OClP$, aus dem Acetal nd 6 Tln. konz. HCl bei 100°, Blättchen aus Chlf., äußerst ll. in W., A., Ä., reduert ammoniakal. Ag-Lsg., gibt mit diazobenzolsulfosaurem Na und Na-Amalgam ne rotviolette Färbung; $(C_8H_{18}OClP)_2PtCl_4$, orangegelbe Oktaeder. — *Bromtriäthylhosphinacetaldehyd*, $C_8H_{18}OBrP$, aus Bromacetaldehyd u. Triäthylphosphin bei 100° 8 Stdn., rechtwinklige Nadeln aus A. + Ä. — Monobromacetal gibt mit $P(C_2H_5)_3$ ne farblose Fl. Diese P-Verbb. besitzen einen sehr unangenehmen Geruch. (Journ. hem. Soc. London **109**. 283—87. März. [2/2.] Dublin. Royal College of Surgeons Ireland.) FRANZ.

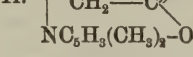
Kennedy Joseph Previté Orton und **Phyllis Violet Mc Kie**, *Die Analyse on Gemischen von Paracetaldehyd und Acetal.* Das Verf. beruht auf den verschiedenen Zersetzungsgeschwindigkeiten von Paracetaldehyd und Acetal in Ggw. verd. S. *Acetal* wird schon bei der Dest. mit verd. SS. zers., wenn [H·] nur $^1/_{5000}$-n. t; eine solche Lsg. erhält man durch Verdünnen von 7 ccm $^1/_{100}$-n. Essigsäure auf 0 ccm. Zur Zers. von *Paracetaldehyd* benutzt man 30 ccm $^1/_5$-n. HCl. Je eine robe des zu untersuchenden Gemisches (0,2—0,4 g) wird mit 30 ccm einer der eiden sauren Lsgg. langsam erhitzt, bis 7, bezw. 10 ccm in die gut gekühlte, mit 0 ccm W. beschickte Vorlage übergegangen sind. Im Destillat wird der *Acetldehyd* nach SEYEWETZ, BARDIN (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1000; C. **1905**. II. 287) bestimmt. Die erste Best. ergibt das Acetal, die Differenz beider Beststt den aracetaldehyd. Das Verf. kann natürlich auch in Ggw. von freiem Acetaldehyd ngewendet werden. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 184—86. März. [9/2.] Bangor. niv. College of North Wales.) FRANZ.

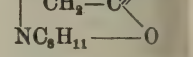
A. Baskow, *Zustandsdiagramm des Systems: Natrium- und Kaliumacetat. Natcetat*, F. 320,0°, *K-Acetat*, F. 295,0°. Aus dem *Schmelzdiagramm* der Salze folgt, aß sie bei jedem Verhältnis der Komponenten feste Lsgg. bilden; der niedrigste . der Schmelzen liegt bei ca. 233° (46 Mol-% Na-Acetat). Die Abkühlungskurven igen keine eutektischen Punkte, wohl aber die Temp. des Beginns u. des Endes

der Krystallisation. In Schmelzen, in denen die eine Komponente überwiegt, i die Temp. am Schluß der Krystallisation durchschnittlich um 12° höher, als d Temp. der beginnenden Krystallisation. Der spezifische Widerstand des Syste im geschm. Zustande beträgt bei 325° 2—5,2 Ohm. Spezifischer Widerstand vo K-Acetat (bei 325°) = ca. 4,2 Ohm; der des Na-Salzes 5,2 Ohm. Bei Zugabe vo Na-Acetat zum K-Acetat nimmt der spezifische Widerstand der Schmelzen a Bei Erhöhung der Temp. von 295—350° nimmt die Leitfähigkeit der Schmelzen z (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **37**. 1533—35. 27/9. 1915. Elektrotechn. Ins St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

O. Lutz, *Über die Umwandlung der Maleinsäure in Bernsteinsäurederivate m Hilfe von Pyridinbasen.* In Fortsetzung der früheren Untersuchungen (vgl. Be Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2637; C. **1910**. II. 1748) wurde das Verhalten von *α-* un *β-Picolin*, von *Lutidin*, *Kollidin* und *Chinolin* gegenüber *Maleinsäure* unte sucht. Die ersten 4 Basen lieferten ein positives Resultat, d. h. die Reaktio entsprach der zwischen Maleinsäure und Pyridin. Mit Chinolin wurde n maleinsaures Chinolin erhalten, aus der die Anhydrochinolinbernsteinsäure nic dargestellt werden konnte. Außer Maleinsäure werden auch *Fumarsäure u Itaconsäure* bei Einwirkung von Pyridin isomerisiert. — *Saures α-Picolinsalz d Maleinsäure*, aus Maleinsäure in absol. Ä. und *α*-Picolin; Krystalle, F. 76—77 Geht in der Wärme nicht in Anhydropicolinbernsteinsäure über. — *dl-Anhydr picolinbernsteinsäure*, $C_{10}H_{11}O_4N$ (I.) erhalten durch Vermischen u. Stehenlassen von 5 Maleinsäure in 50 ccm CH_3OH oder A. mit 12 g *α*-Picolin; Krystalle; F. 175—17 (unter Zers.). Dieselbe S. bildet sich bei Einw. von *α*-Picolin auf *i-Brombernstei säure*. — *Optisch-aktive Anhydro-α-picolinbernsteinsäure*, erhalten durch Versetz einer Lsg. von 10 g l-Brombernsteinsäure in 70 ccm A. mit 14 g *α*-Picolin; F. 1 bis 179° unter Zers.; Krystalle (aus W., darauf aus A.); $[\alpha]_D = +19{,}60°$ (0,2613 in 12,5 ccm n. HCl; $l = 2$). — *Saures maleinsaures β-Picolin* (aus den Komponent in Ä.) geht bereits beim Schmelzen (80°) in *dl-Anhydro-β-picolinbernsteinsäu* $C_{10}H_{11}O_4N$, über. Letztere wird dargestellt durch Stehenlassen von Maleinsäu und 1—3 Mol. Picolin in A.; F. 178,5—179,5° unter Zers., Krystalle (aus der w Lsg. mit A.). Das gleiche Prod. erhält man ausgehend von dl-Brombernsteinsäu und *β*-Picolin. — *d-Anhydro-β-picolinbernsteinsäure*, B. analog aus l-Brombernstei säure in CH_3OH und *β*-Picolin; Krystalle (aus W. und A.); F. 175—177° unt Zers.; $[\alpha]_D = +4{,}8°$ (0,5227 g in 12,5 ccm n. HCl). — *dl-Anhydrolutidinbernstei säure*, $C_{11}H_{13}O_4N$ (II.), erhalten durch Stehenlassen einer Lsg. von 5 g Maleinsäu

I. 

II. 

III. 

und 14 g *Lutidin* in CH_3OH oder A.; gelbliche Krystalle (aus W. mit A.); F. 17 unter Zers. — *d-Anhydrolutidinbernsteinsäure*; B. aus l-Brombernsteinsäure (10 und Lutidin (16 g) in A. (50 ccm); Krystalle (aus W. mit A.); F. 168—170° un Zers.; $[\alpha]_D = +3{,}8°$ (0,6265 g in 2,0 ccm n. HCl + 23 ccm W.). — *Saures male saures Kollidin*, $C_{12}H_{15}O_4N = C_8H_{11}N \cdot HOOC \cdot CH : CH \cdot COOH$; B. aus den Ko ponenten in absol. Ä.; Krystalle, F. 103—104°; geht beim Schmelzen nicht *Anhydrokollidinbernsteinsäure* über. Letztere bildet sich beim Stehenlassen d Salzes in methylalkoh. oder alkoh. Lsg. — *dl-Anhydrokollidinbernsteinsäure* (II erhalten durch Stehenlassen der Lsg. von 5 g Maleinsäure und 10—15 g Kolli in 50 ccm A.; Krystalle (aus W. und A.); Zersetzungspunkt 172—173°. — *d-A hydrokollidinbernsteinsäure*, aus 18 g Kollidin und 10 g l-Brombernsteinsäure

50 ccm A.; voluminöser Nd.; F. 168—169° unter Zers.; $[\alpha]_D$ = +4,2° (0,2965 g in 2 ccm n. HCl + 23 ccm W.). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1549—61. 27/9. 1915. Riga.) SCHÖNFELD.

A. Doroschewski und **G. Pawlow**, *Über einige Bedingungen der Oxydation organischer Substanzen mit Kaliumpermanganat.* Vff. untersuchten die Oxydation von *Mannit* und *Glycerin* mit $KMnO_4$ in Ggw. von *$FeSO_4$*. Für sämtliche Verss. wurde eine 0,79 g $KMnO_4$ im l enthaltende Lsg. verwendet. In Abwesenheit von Ferrosalzen wird Mannit durch diese Lsg. nicht oxydiert. In Ggw. von $FeSO_4$ läßt sich Mannit sehr gut titrieren. Bei zunehmendem $FeSO_4$-Gehalt wird der Induktionsfaktor erniedrigt. Auch Glycerin wird in Abwesenheit von $FeSO_4$ nicht oxydiert, in Ggw. des Salzes dagegen ebensogut wie Mannit. Sowohl einwertige, wie mehrwertige *Alkohole* werden in Ggw. von Ferrosalzen mit diesen gleichzeitig durch $KMnO_4$ oxydiert. Ferrisalze sind unwirksam. — Oxydation von *Kohlenhydraten.* Die Verss. wurden mit *Glucose*, *Fructose* und *Saccharose* (vor und nach der Inversion) ausgeführt (in Ggw. von $FeSO_4$). Der Induktionsfaktor ist größer bei der Oxydation der Fructose als bei der der Glucose. Fructose wird also stärker oxydiert als Glucose. Invertierter Rohrzucker wird weitgehender oxydiert als nicht invertierter Zucker. Alkohole werden im allgemeinen besser oxydiert als die Zuckerarten. — *Malonsäure* wird durch $KMnO_4$ auch ohne $FeSO_4$ oxydiert; *Ameisensäure* wird in Abwesenheit von $FeSO_4$ sehr langsam und verhältnismäßig gut in Ggw. von $FeSO_4$ oxydiert. — *Essigsäure* und *Bernsteinsäure* werden selbst in Ggw. von $FeSO_4$ nicht oxydiert. — Außer $FeSO_4$ wurde das induzierende Vermögen der *Oxalsäure* auf die Permanganatoxydation von *Mannit*, *Fructose* und *Ameisensäure* untersucht. Die Verbb. werden in Ggw. der S. oxydiert. — Gleichzeitig mit *$SnCl_2$* wird *Mannit*, *Glycerin*, *A.*, *Ameisensäure*, zu einem geringen Grade auch *Essigsäure* und *Bernsteinsäure* durch $KMnO_4$ oxydiert. — Bei der *Oxydation von Alkoholen* mit $KMnO_4$ in Ggw. von *$MnSO_4$* wirkt letzteres als Schutzmittel, als ein negativer Katalysator. Durch Zugabe von $MnSO_4$ zum Gemisch von Glucose oder Fructose, Zucker, Glycerin usw. und $FeSO_4$ kann man die Oxydation dieser Verbb. nicht nur vermindern, sondern auch gänzlich verhindern. — Bei Anwendung von $SnCl_2$ wurde eine Schutzwrkg. des *$SnCl_4$* konstatiert. Durch die Schutzwrkg. der Manganoxydulsalze läßt sich die Tatsache erklären, daß Verbb., wie Alkohole, Zuckerarten, Ameisensäure usw., leicht durch $KMnO_4$ in alkal. Lsg., dagegen nicht in saurer Lsg. oxydiert werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1313—26. 27/9. 1915. Univ. Moskau.) SCHÖNFELD.

J. V. Dubsky, *Die Affinitätsabsättigung der Haupt- und Nebenvalenzen in den Verbindungen höherer Ordnung.* (Mitbearbeitet von **Th. Beer** und **H. Frank**.) (I. Mitteilung: Journ. f. prakt. Ch. [2] **90**. 61; C. **1914**. II. 643.) Das früher gefundene, überraschende Ergebnis, daß Ferrixanthogenat *Pyridin* anlagert, das Kobalt- und Chromsalz jedoch nicht, haben die Vff. veranlaßt, die Metallsalze der *Xanthogensäuren* in dieser Hinsicht systematisch zu prüfen. Es wurde bestätigt gefunden, daß Kobalt- u. Chromxanthogenat kein Pyridin anlagern. Auch äthylxanthogensaures Barium und Wismut zeigen keine Anlagerung. Das Nickelsalz, das, im Gegensatz zu dem Kobaltsalz, der zweiwertigen Valenzstufe entspricht, gibt ein Anlagerungsprod. Es wurde dann an den Salzen der Methylxanthogensäure untersucht, ob die Art des Alkyls Einfluß auf die Additionsfähigkeit der Xanthogenate hat. Die Pyridinanlagerung erwies sich unbeeinflußt von der Größe des Radikals, aber die Additionsprodd. der Methylxanthogenate sind stabiler als die der Äthylxanthogenate. Quecksilber-, Wismut- und Bleimethylxanthogenat geben kein Additionsprod. mit Pyridin. Auch die Addition von Ammoniak an

Xanthogenate wurde untersucht. Außerdem wurden die Aluminiumsalze verschie dener *Sulfosäuren* dargestellt und analysiert. Sie sind durchweg einfache Aquo salze mit 9 Mol. H_2O von nebenstehender Formel. Di wss. Lsg. aller dieser Salze reagiert so stark sauer, daß man sie direkt mit Lauge titrieren kann.

$$[Al(OH_2)_6]\begin{pmatrix}OH_2\\O_3SR\end{pmatrix}_3$$

Experimentelles. *Methylxanthogensäure.* Salze: $Ni(S_2COCH_3)_2$. Gelbbraune Nd. Schwarze Nadeln aus Essigester. An der Luft beständig, unl. in W., ll. in Bzl., A., Aceton, CS_2. Die Lsgg. sind tiefbraun gefärbt. — $Zn(S_2COCH_3)_2$. Weiße Nd. Krystalle aus Bzl. An der Luft beständig, unl. in W. und A., zll. in h Bzl., Aceton und Pyridin. — $Hg(S_2COCH_3)_2$. Schmutziggrauer Nd. Gelblichweiß Nadeln aus Aceton. Grauweiße Schuppen aus Pyridin. Bräunt sich bei 90—100° wird bei 134° schwarz. F. 135—137° unter Zers., unl. in den meisten Lösungs mitteln. — $Fe(S_2COCH_3)_3$. Schwarzer Nd. Krystalle aus Bzl. Unbeständig, unl in W., ll. in A., Ä., Bzl. und CS_2. Die Lsgg. sind rotbraun. — $Co(S_2COCH_3)_3$ Schwarzer Nd. Krystalle von rhombischem Habitus aus Bzl., zll. in A., Ä., CS und Pyridin, unl. in W., Lg. u. Essigester. Verkohlt beim Erhitzen. — $Cr(S_2COCH_3)_3$ Blauschwarzer Nd., beim Zerreiben violett. Schwarze Krystalle aus Bzl., unl. in W., swl. in A. und Ä., zll. in Pyridin. Die Lsgg. sind blauviolett, F. 150—152 unter Zers. — $Bi(S_2COCH_3)_3$. Hellgelber Nd. Tiefgelbe Nadeln aus Aceton. Ver kohlt beim Erhitzen, unl. in W., ll. in Aceton u. Pyridin. — $Pb(S_2COCH_3)_2$. Gelb lichweißer Nd. Nadeln aus Essigester. Verkohlt beim Erhitzen, unl. in W., A. Ä., zll. in Pyridin und h. Essigester. — *Pyridinverb. des Kupfermethylxanthogenats* $Cu(S_2COCH_3)(C_5H_5N)$. Kanariengelbes Pulver. Färbt sich über 80° braunschwar und verkohlt über 100° allmählich. — *Pyridinverb. des Nickelmethylxanthogenats* $Ni(S_2COCH_3)_2,2(C_5H_5N)$. Blaßgrünes, krystallinisches Pulver. An der Luft unbe ständig. Verfärbt sich bei 101°, F. 107—108° unter Zers. — *Pyridinverb. des Zinkmethylxanthogenats*, $Zn(S_2COCH_3)_2,2(C_5H_5N)$. Gelblichweiße Blättchen oder Nadeln, F. 80,5°. Zerfällt an der Luft. Im Exsiccator über Pyridin beständig. — *Pyridinverb. des Eisenmethylxanthogenats*, $Fe(S_2COCH_3)_3,3(C_5H_5N)$. Goldgelbe Blätt chen. Ziemlich beständig an der Luft. Wird bei 70—80° schwarz, F. 88—90°. — *Äthylxanthogensäure.* Salze: $Cu(S_2COC_2H_5)$. Schwarzbrauner, bald gelb werdende Nd., verkohlt bei 180—200°. — $Ni(S_2COC_2H_5)_2$. Brauner Nd., F. 137°. — Wismutsalz Hellgelber Nd. Quadratische gelbe Tafeln, F. 106°. — *Pyridinverb. des Kupfer äthylxanthogenats*, $Cu(S_2COC_2H_5)(C_5H_5N)$. Kanariengelbes Pulver. Verkohlt be 120—126°. — *Pyridinverb. des Nickeläthylxanthogenats*, $Ni(S_2COC_2H_5)_2,2(C_5H_5N)$ F. 124° unter Zers. — *Pyridinverb. des Zinkäthylxanthogenats*, $Zn(S_2COC_2H_5)_2,2(C_5H_5N)$ Gelbe Prismen oder Nadeln. Ammoniakanlagerungsprodd. von Äthylxanthogenaten $Ni(S_2COC_2H_5)_2,6NH_3$. Graublaue Blättchen, die an der Luft schnell grünlich und dann kupferrot werden. — $Zn(S_2COCH_3),3NH_3$. Breite Nadeln oder Blättchen Auch die entsprechenden Methylxanthogenate bilden analoge Ammoniakadditions prodd.: $Zn(S_2COCH_3)_2,3NH_3$. Das aus dem Ni-Salz entstehende Produkt ist seh unbeständig.

Dreiwertige Metallsalze der Sulfosäuren. *Benzolsulfosäure*, $[Al(OH_2)_6](C_3H_5\cdot SO_3)_6 + 3H_2O$. Schneeweiße, stark hygroskopische Krystalle. — *Benzyl sulfosäure*, $[Al(OH_2)_6](C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_3)_3 + 3H_2O$. Schneeweiße, feine Kryställchen — *p-Phenolsulfosäure*, $[Al(OH_2)_6](HO\cdot C_6H_4\cdot SO_3)_3 + 3H_2O$. Dicke Tafeln. — *α-Naph thalinsulfosäure*, $[Al(OH_2)_6](C_{10}H_7SO_3)_3 + 3H_2O$. Weißes Krystallpulver. — *β-Naph thalinsulfosäure*, $[Al(OH_2)_6](C_{10}H_7\cdot SO_3)_3 + 3H_2O$. Glänzende Blättchen. (Journ. f prakt. Ch. [2] **93**. 142—61. 2/5. Zürich. Lab. d. Univ.) POSNER.

O. Philipow, *Die Konstitution der Kohlenwasserstoffe Gustavsons: Vinyltri methylen und Äthylidentrimethylen.* Für die beiden von GUSTAVSON (Journ. f

rakt. Ch. [2] **54**. 98. 105; **56**. 93; C. **96**. II. 574; **97**. II. 696) zuerst dargestellten nd von ihm als *Vinyltrimethylen* und *Äthylidentrimethylen* angesehenen KW-stoffe ind von verschiedenen Seiten verschiedene Konstitutionsformeln angenommen vorden. Vf. weist in vorliegender Abhandlung nach, daß die beiden Körper *Methylencyclobutan* und *Methylcyclobuten* sind. Er betont die Priorität dieses Ergebnisses egenüber der Arbeit von FAWORSKI und BATALIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 648; C. **1914**. II. 23).

Es ergab sich zunächst, daß der nach der Vorschrift von GUSTAVSON dargestellte KW-stoff, den er als *Vinyltrimethylen* bezeichnet, sich durch sorgfältige Fraktionierung in zwei Komponenten zerlegen läßt, und zwar *Methylcyclobuten* (Kp. 37,5°) und *Methylencyclobutan* (Kp. 42°). Unter etwas veränderten Arbeitsbedingungen, aus dem *Tetrabromhydrin des Pentaerythrits*, $C(CH_2Br)_4$, mit Zinkstaub bei Ggw. von nur Spuren von A., entsteht nur *Methylencyclobutan* (I.), $Kp._{749}$ 42°, $D.^{23}_4$ 0,7360, $n_D^{23} = 1{,}41738$. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wss. Aceton neben Spuren von Oxalsäure Bernsteinsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Cyclobutanon und Glutarsäure, die durch Isomerisation entsteht. — *Methylcyclobuten* (II.) ist identisch mit dem von GUSTAVSON als *Äthylidentrimethylen* angesehenen KW-stoff. Kp. 37—39°, $D.^{23}_4$ 0,7075, $n_D^{23} = 1{,}40335$. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat fast ausschließlich Lävulinsäure. Der von GUSTAVSON zuerst dargestellte und dann von DEMJANOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 76; C. **1913**. I. 2027) untersuchte *tertiäre Alkohol* $C_5H_{10}O$ ist *1-Methyl-1-oxycyclobutan* (III.). Er liefert bei der Oxydation neben Ameisensäure, Essigsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure u. Oxalsäure Cyclobutanon. Zum Vergleich wurde das *Methycyclohexanol* (IV.) in gleicher Weise oxydiert. Es lieferte Ameisensäure, Essigsäure, Glutarsäure, Adipinsäure und Cyclohexanon.

I. $CH_2{-}C{=}CH_2$ / $CH_2{-}CH_2$

II. $CH_2{-}C{-}CH_3$ / $CH_2{-}CH$ ‖

III. $CH_2{-}C(OH){-}CH_3$ / $CH_2{-}CH_2$

IV. $CH_2\langle CH_2{-}CH_2 \rangle C(OH)\cdot CH_3$ / $CH_2{-}CH_2$

Zum Vergleich mit dem Hydrierungsprod. der GUSTAVSONschen KW-stoffe wurden folgende KW-stoffe synthetisch dargestellt: *Äthylcyclopropan*, C_5H_{10}. Aus Acetyltrimethylen mit Hydrazin. $Kp._{755}$ 36,5—37°, $D.^{18,25}_4$ 0,6866, $n_D^{18,25} = 1{,}37973$. Der zur Gewinnung des Acetyltrimethylens nötige *Acetylpropylalkohol* zeigte folgende Konstanten: $Kp._{33}$ 116—118°, $D.^{16}_4$ 1,0126, $n_D^{16} = 1{,}44146$.) *Methylcyclobutan*, C_5H_{10}. Aus Cyclobutylaldehyd mit Hydrazin. $Kp._{755}$ 36—36,5, $D.^{18}_4$ 0,6950, $n_D^{18} = 1{,}38473$. (Bei den Verss. zur Darst. dieses KW-stoffes wurden noch folgende Verbb. dargestellt. *γ-Pentylenglykol.* Aus Acetylpropylalkohol in W. mit Natriumamalgam im CO_2-Strom. $Kp._{30—32}$ 133,5—134°, $D.^{16,8}_4$ 0,9960, $n_D^{16,8} = 1{,}44388$. — *1,4-Dibrompentan*, $CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3$. Aus vorstehendem Glykol mit konz. Bromwasserstoffsäure im Rohr bei 125—130°. $Kp._{20}$ 91—93° unter geringer Zers. $D.^{17,2}_4$ 1,6731, $n_D^{17,2} = 1{,}50911$. Liefert mit Zinkstaub in 75%ig. A. *n-Pentan*, C_5H_{12}. $Kp._{745}$ 35,3°, $D.^{18}_4$ 0,6302, $n_D^{18} = 1{,}36007$. Auch mit Zinkstaub in Xylol oder mit Natrium in Xylol liefert das obengenannte Dibrompentan kein Methylcyclobutan, sondern Gemische anderer KW-stoffe.) Der aus beiden GUSTAVSONschen KW-stoffen durch Reduktion erhaltene KW-stoff C_5H_{10}, der von DEMJANOW l. c.) als *Äthylcyclopropan* angesehen wurde, erwies sich als *Methylcyclobutan*. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **93**. 162—82. 2/5. St. Petersburg. Lab. der Artillerieakad.)

POSNER.

Sosale Garalapury Sastry, *Additionsverbindungen des symm.-Trinitrobenzols mit heterocyclischen Verbindungen, die Stickstoff im Ring enthalten.* (Vgl. SUDBOROUGH, Journ. Chem. Soc. London **99**. 209; C. **1911**. I. 1124.) Die Additions-

verbb. des *symm.-Trinitrobenzols* mit heterocyclischen Verbb. sind bei Anwesenheit der Gruppe $\cdot CH_2 \cdot NH\cdot$ fast schwarz, während die Gruppe C : N die Farbe fast ganz zum Verschwinden bringt. — *Tetrahydro-p-toluchinolin-symm.-trinitrobenzol* $C_{16}H_{16}O_6N_4 = C_{10}H_{13}N \cdot C_6H_3(NO_2)_3$, braunschwarze Nadeln aus A., F. 113°. — *Tetrahydro-p-toluchinolin-symm.-trinitrobenzol*, $C_{16}H_{16}O_6N_4 = C_{10}H_{13}N \cdot C_6H_3(NO_2)_3$, dunkle Tafeln aus A., F. 102°. — *Tetrahydro-α-naphthachinolin-symm.-trinitrobenzol* $C_{19}H_{16}O_6N_4 = C_{13}H_{13}N \cdot C_6H_3(NO_2)_3$, dunkle Nadeln aus A., F. 129—130°. — *Tetrahydro-β-naphthachinolin-symm.-trinitrobenzol*, $C_{19}H_{16}O_6N_4$, schwarze Nadeln aus A., F. 138—139°. — *5,10-Dihydro-5-methylacridin*, aus 3 g Methylacridin in 150 ccm sd. A. beim Eintragen von 120 g Na-Amalgam während $1^1/_2$ Stdn. und weiterem 2-stdg. Kochen, Krystalle aus A., F. 125—126°; *Acetylderivat*, $C_{16}H_{15}ON$, mit sd. Acetanhydrid dargestellt, Krystalle aus Essigester, F. 162°. — *5,10-Dihydro-5-methylacridin-symm.-trinitrobenzol*, $C_{20}H_{16}O_6N_4 = C_{14}H_{13}N \cdot C_6H_3(NO_2)_3$, schwarze Nadeln aus A., F. 117—118°. — *1,3,5-Trianilinobenzol-symm.-trinitrobenzol*, $C_{30}H_{24}O_6N_6 = C_6H_3(NH\cdot C_6H_5)_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_3$, schwarze Prismen aus Chlf., F. 160°. — *Phenazin-symm.-trinitrobenzol*, $C_{18}H_{11}O_6N_5 = C_{12}H_8N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 151—153°. — *Azoxyanisol-symm.-trinitrobenzol*, $C_{20}H_{17}O_9N_5 = C_{14}H_{14}O_3N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3$, goldgelbe Tafeln aus A., F. 92—93°. — *Benzal-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-symm.-trinitrobenzol*, $C_{23}H_{17}O_7N_5 = C_{17}H_{14}ON_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3$, scharlachrote Tafeln, F. 113—114°. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 270—73. März. [4/2.] Hebbal, Bengalore, Indien. Indian Inst. of Science.) FRANZ.

Frederick Challenger, *Organische Derivate des Wismuts.* (Nachtrag.) (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **107**. 16; C. **1915**. I. 885.) *Tri-p-tolylbismutin*, aus p-Bromtoluol, Mg u. $BiBr_3$ in Ä. — *Di-p-tolylchlorbismutin*, aus 1 Mol. $BiCl_3$ und 2 Mol. Tri-p-tolylbismutin in Ä., F. 181,5°. — 2 Mol. *Triphenylbismutin* u. 1 Mol. $BiBr_3$ in Ä. geben *Diphenylbrombismutin* und *Phenyldibrombismutin.* — Phenyldibrombismutin gibt beim Erhitzen mit Na u. Toluol Triphenylbismutin, Bi u. NaBr. — Gemischte arom.-aliphatische Bismutine scheinen in Ggw. von Luft allgemein unbeständig zu sein. — Aus Magnesiumcyclohexylbromid und -isobutylbromid konnten in Ggw. von Luft keine organischen Bi-Verbb. erhalten werden. — Bei Einw. von k. konz. H_2SO_4 oder Chlorsulfosäure in Chlf. auf Triphenylbismutin werden die Phenylgruppen abgespalten. — Triphenylbismutindichlorid gibt mit k. konz. H_2SO_4 wahrscheinlich $(C_6H_5)_3BiSO_4$; das Dihydroxyd gibt mit Pikrinsäure, Weinsäure oder Essigsäure krystallisierte Salze; das Acetat schm. bei 148—150°. — Triphenylbismutin gibt mit SO_2Cl_2 in PAe. SO_2 u. Triphenylbismutindichlorid; ähnlich verhalten sich Schwefelmonochlorid u. $SOCl_2$. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 250—51. März. [28/2.] Birmingham. Univ.) FRANZ.

Ernst Sieburg, *Über Ester aromatischer Arsenverbindungen (der p-Benzarsinsäure) mit Aminosäuren und höheren Alkoholen.* (Vgl. S. 189.) Daß Arsenverbb. unter Umständen im Organismus mit Abbauprodd. des Eiweißmoleküls reagieren, beweist die Tatsache, daß die kürzlich von A. MICHAELIS dargestellte p-Arsenobenzoesäure den tierischen Organismus zum Teil als 1-Arsinsäure-4-benzoylglykokoll oder Hippurarsinsäure wieder verläßt. Zweck der vorliegenden Studie war es, mehrere solcher esterartigen Verbb. von Aminosäuren des Eiweißmoleküls mit einer aromatischen Arsenkomponente darzustellen und deren chemisches Verhalten zu studieren. Auch einige Arsenlipoide, als deren Lipoidkomponente höhere Alkohole gewählt wurden, sind dargestellt worden. — Während die nächst niederen Oxydationsstufen der Phenylarsinsäure, der Oxy-, Amino-, 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure u. a. nur in Form des Oxyds, —As : O, bekannt sind, sind solche Verbb.

sobald eine elektronegative Gruppe, NO_2 oder COOH, in das aromatische Radikal eingeführt wird, nach MICHAELIS als Derivate der hypothetischen hydrierten $As(OH)_3$ sehr beständig. Nun hat sich aber ergeben, daß in der bei der Reduktion der Benzarsinsäure durch HJ und roten P nach LA COSTE entstehenden amorphen, in Ä. sll. „*benzarsenigen S.*“ von MICHAELIS dennoch das *p-Benzarsinoxyd* vorliegt, welches erst durch Auflösen in sd. W. in die in langen Nadeln krystallisierende, in Ä. unl. Hydratform, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot As(OH)_2$, übergeht. Letztere Verb. ist etwa zehnmal weniger giftig als das amorphe Arsinoxyd, welches selbst als Salz in wss. Lsg. längere Zeit haltbar ist.

Durch energische Reduktion mittels Zinkstaub und HCl in methylalkoh. Lsg. geht die Benzarsinsäure in *Phenylarsin-4-carbonsäure*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot AsH_2$, über. Farblose, derbe, kurze, prismatische Säulen aus Ä., schm. in zugeschmolzener Capillare bei 79—80°, swl. in k., etwas leichter in h. W., ll. in A., Aceton, Ä., Eg. und Chlf., weniger in Bzl. und Lg., geht in feuchtem Zustande sehr rasch unter Gelbfärbung anscheinend in Arsenobenzoesäure über, während bei längerer Aufbewahrung in trockenem Zustande offenbar Umwandlung in Arsinoxyd erfolgt. — Zur Darst. größerer Mengen von *Benzarsinsäure* erhitzt man 3 g Tolylarsinsäure, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2$, mit 40 ccm HNO_3, D. 1,2, 3 Stdn. im Rohr auf 170°. Die hierzu notwendige *p-Tolylarsinsäure* erhält man leicht nach dem BARTschen Verf. durch Diazotieren von p-Toluidin und Umsetzen des gebildeten Diazotoluolchlorids mit Natriumarsenit. Wenig günstige Resultate gibt das letztere Verf. bei der direkten Überführung der p-Aminobenzoesäure in Benzarsinsäure, dagegen erzielt man gute Ausbeuten an Benzarsinsäure durch Diazotieren von Arsanilsäure oder Atoxyl, Umsetzen der Diazolsg. mit Kupfercyanürcyankalium und Verseifen des entstandenen Nitrils, jedoch ist dieses Verf. etwas teuer. Die Darst. des *Dichlorarsinbenzoylchlorids*, $COCl \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2$, erfolgte mit einigen Abänderungen nach FOURNEAU und OECHSLIN. Zu einer Suspension von 250 g Benzarsinsäure in 500 g Chlf. gibt man unter Eiskühlung nach und nach 280 g PCl_3, gel. in 500 g Chlf., schüttelt häufig, erhitzt zum Schluß einige Minuten auf dem Wasserbade, läßt erkalten, fügt auf einmal 210 g PCl_5 hinzu, erhitzt noch etwa eine Stunde am Rückflußkühler, destilliert das Chlf. und überschüssige Reagens ab und unterwirft den Rückstand der Dest. unter 10—12 mm Druck. Fast farblose, nur wenig opalescierende, an feuchter Luft rauchende Fl., $Kp._{10-12}$ 187—189°, mischbar mit Chlf., Bzl., Ä. usw., gibt mit W. einen krümeligen Nd., l. in Ätzalkalien. SS. fällen aus der k. bereiteten alkal. Lsg. das amorphe Benzarsinoxyd, aus der h. bereiteten Lsg. dessen krystallinisches Hydrat (s. o.). — Die Veresterung der Benzoylchloridgruppe mit der Aminogruppe anderer Aminosäuren lieferte sehr gute Resultate, wenn sie in Ggw. von Natriumdicarbonat bei einem erheblichen Überschuß von Säurechlorid ausgeführt wurde. Die auf diese Weise zunächst erhaltenen Arsinoxyde, $COOH \cdot CHR \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot As : O$, sind in ihren Eigenschaften einander sehr ähnlich. Keine dieser Verbb., auch nicht ihre Oxydations- und Reduktionsprodd., besitzen einen scharfen F. oder Zersetzungspunkt. Alle diese Arsenoxyde sind amorphe, weiße Pulver, ll. in A. und Holzgeist, schwerer in Ä., nur spurenweise l. in Chlf. und KW-stoffen, unl. in verd. HCl. Der O der As : O-Gruppe ließ sich nicht durch Halogen oder S ersetzen. Durch H_2O_2 in alkal. Lsg. lassen sich diese Arsenoxyde leicht und glatt zu gut krystallisierenden Arsinsäuren oxydieren. Bei der Reduktion der Arsenoxyde zu den Arsenoverbb. bewährte sich Natriumamalgam am besten. — Die zur Anwendung gelangten Aminosäuren waren sämtlich die synthetisch dargestellten, opt.-inakt. Körper.

l-Arsinoxyd-4-benzoylalanin, $C_{10}H_{10}O_4NAs$ = $COOH \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot As : O$, aus Dichlorarsinbenzoylchlorid und Alanin in Ggw. von $NaHCO_3$, weißes, amorphes Pulver, unl. in W., ll. in Alkalien und A., nicht ganz unl. in Ä. —

1-Arsinsäure-4-benzoylalanin, $C_{10}H_{12}O_6NAs$ = $COOH \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2$, winzige, kubische Kryställchen aus h. W., wl. in k., leichter in h. W. Die Lsg. der Alkalisalze trübt sich mit $CaCl_2$ oder Magnesiamixtur erst beim Kochen, mit Kupfersalzen gibt sie grüne Ndd., die mit etwas NH_3 tiefblaue Lsgg. bilden, aus denen nach einiger Zeit lange, lasurblaue, As- und NH_3-haltige Nadeln auskrystallisieren, mit anderen Schwermetallsalzen gibt sie völlig unl. Ndd. — *1-Arseno-4-benzoylalanin*, $(C_{10}H_{10}O_3NAs)_2$ = $COOH \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot As : As \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$, amorphes, gelbes Pulver, unl. in W., swl. in A. — *1-Arsinoxy-4-benzoylphenylalanin*, $C_{16}H_{14}O_4NAs$ = $COOH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot As : O$, gleicht dem Alaninderivat. — *1-Arsinsäure-4-benzoylphenylalanin*, $C_{16}H_{16}O_6NAs$, Nädelchen, l. in A. und h. W., gleicht dem Alaninderivat. — *1-Arseno-4-benzoylphenylalanin*, $(C_{16}H_{14}O_3NAs)_2$, gleicht dem Alaninderivat. — *1-Arsinoxyd-4-benzoyltyrosin*, $C_{16}H_{14}O_5NAs$ = $COOH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4OH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot As : O$, aus Dichlorarsinbenzoylchlorid und Tyrosin in Ggw. von soviel Natronlauge, daß die Fl. am Ende der Rk. noch etwa $^1/_2$-n. alkal. ist, weißes, amorphes Pulver, l. in A. und Alkalien, nicht völlig unl. in W. — *1-Arsinsäure-4-benzoyltyrosin*, $C_{16}H_{16}O_7NAs$, erhalten wie die Alaninverb., Blättchen, l. in A. und h. W., zl. in k. W. — *1-Arseno-4-benzoyltyrosin*, $(C_{16}H_{14}O_4NAs)_2$, gleicht dem Alaninderivat. — *1-Arsinoxyd-4-benzoylleucin*, $C_{13}H_{16}O_4NAs$ = $COOH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot As : O$, gleicht dem Alaninderivat. — *1-Arsinsäure-4-benzoylleucin*, $C_{13}H_{18}O_6NAs$, winzige, in h. W. wl. Nädelchen. — *1-Arseno-4-benzoylleucin*, $(C_{13}H_{16}O_3NAs)_2$, gleicht dem Alaninderivat. Es wurde das Verhalten dieser 3 Leucinderivate gegen überschüssige, h., $^2/_1$-n. Natronlauge studiert. — *1-Arsinoxyd-4-benzoylasparaginsäure*, $C_{11}H_{10}O_6NAs$ = $COOH \cdot CH(CH_2 \cdot COOH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot As : O$, gleicht dem Alaninderivat, ist aber in k. W. etwas l. — *1-Arsinsäure-4-benzoylasparaginsäure*, $C_{11}H_{12}O_8NAs$, wetzsteinförmige, oft zu Drusen vereinigte Krystalle, zl. in k. W., bläut Kongopapier. — *1-Arseno-4-benzoylasparaginsäure*, $(C_{11}H_{10}O_5NAs)_2$, gleicht dem Alaninderivat, ist aber in W. etwas l. — *1-Arsinoxyd-4-benzoylglutaminsäure*, $C_{12}H_{13}O_6NAs$ = $COOH \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot As : O$, gleicht dem Alaninderivat, verwandelt sich bei längerem Stehen an der Luft in eine glasige M. — *1-Arsinsäure-4-benzoylglutaminsäure*, $C_{12}H_{14}O_8NAs$, kubische Kryställchen, größtenteils aber eine sirupöse M. bildend, l. in W. in jedem Verhältnis, bläut Kongopapier. — *1-Arseno-4-benzoylglutaminsäure*, $(C_{12}H_{12}O_5NAs)_2$, gleicht dem Alaninderivat, ist in W. etwas l. — *Pentamethylendiamindibenzoyl-p-arsinoxyd*, $C_{19}H_{20}O_4N_2As_2$ = $O : As \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot As : O$, aus Dichlorarsinbenzoylchlorid u. Pentamethylendiaminchlorhydrat in Ggw. von 2,5-n. Natronlauge, weißes, nicht hygroskopisches Pulver, unl. in den üblichen Lösungsmitteln, l. in 5%ig. und stärkerer Natronlauge. Durch Oxydation und Reduktion ließen sich analoge Verbb. wie bei den vorhergehenden Aminosäuren nicht gewinnen.

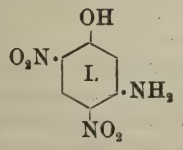
Arsinoxyd-p-benzoylmyricylester, $C_{37}H_{65}O_3As$ = $C_{30}H_{61}O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot As : O$, aus Dichlorarsinbenzoylchlorid und Myricylalkohol in Benzollsg. in Ggw. von Pyridin, weiße Schüppchen aus A., ll. in A., weniger in Ä. und KW-stoffen, unl. in W. und Laugen. — *Arsinsäure-p-benzoylmyricylester*, $C_{37}H_{67}O_5As$, durch Oxydation des vorhergehenden Esters mit H_2O_2 in Acetonlsg., winzige Blättchen, schwerer l. in A. als das Arsinoxyd. — *Arseno-p-benzoylmyricylester*, $(C_{37}H_{65}O_2As)_2$, aus dem Arsinoxyd und phosphorige S. in sd. Acetonlsg., fahlgelbes, sich etwas fettig anfühlendes Pulver, ll. in A., l. in Ä. und Bzl. — *Arsinoxyd-p-benzoylcholesterinester*, $C_{34}H_{48}O_3As$ = $C_{27}H_{44}O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot As : O$, weiße Flocken, erhalten wie der Myricylester. — *Arsinsäure-p-benzoylcholesterinester*, $C_{34}H_{50}O_5As$, Nädelchen, in A. schwerer l. als das Arsinoxyd. K-Salz, in A. wl. Nadeln. — *Arseno-p-benzoylcholesterinester*, $(C_{34}H_{48}O_2As)_2$, erhalten wie der Myricylester, gelbes Pulver, l. in Bzl. und Chlf. Die Cholesterinester geben die Rkk. des Cholesterins, reagieren aber nicht mit

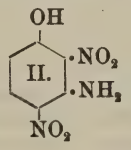
Acta v. 92 pt. 9 p 1965

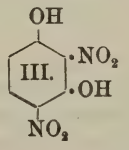
Digitonin. (Arch. der Pharm. **254**. 224—40. 6/5. 241—45. 19/6. Rostock. Inst. f. Pharmakol. u. physiol. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Karl Lederer, *Einwirkung von Grignardlösungen auf Tellurtetrachlorid.* Der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2287; C. **1911**. II. 1385) hat Trianyltelluroniumsalze, R_3TeHlg, und zwar die der Phenyl-, o- und p-Tolylreihe, bei der Umsetzung von Tellurtetrachlorid mit den entsprechenden Grignardlsgg. erhalten. Ferner verbinden sich aromatische Telluride, und zwar das Diphenyltellurid, sowie das o- und p-Tolyltellurid mit CH_3J zu Diarylmethyltelluroniumjodiden, $R_2Te(CH_3)\cdot J$. Der Vf. hat eine weitere Anzahl von Telluriden dargestellt, die sich mit Ausnahme des Di-m-xylyl-4-tellurids leicht mit CH_3J vereinigen. Ferner ließen sich die Triaryltelluroniumverbb. einschließlich der Tri-m-xylyltelluroniumsalze gewinnen. Die Dimesityltellurid vereinigt sich, wie zu erwarten, nicht mit CH_3J, dagegen läßt sich unerwarteterweise die Trimesityltelluroniumverb. ohne Schwierigkeit darstellen. — Bei der Einw. von Tellurtetrachlorid auf die Arylmagnesiumbromide entsteht ein Gemisch von Triaryltelluroniumchloriden u. -bromiden. Sie werden zur Reinigung in die wl. Jodide verwandelt. — *Tri-m-tolyltelluroniumjodid*, $(CH_3\cdot C_6H_4)_3TeJ$. Man setzt m-Tolylmagnesiumbromid mit Tellurtetrachlorid in absol. Ä. um u. behandelt das erhaltene Gemisch von Chlorid und Bromid mit HJ in W. Schuppen aus W. oder aus A. + Ä. sintert bei 158°; schm. bei 160—161°; sll. in Chlf, wl. in W. — *Pikrat*, $C_{27}H_{23}O_7N_3Te$. Nadeln aus A., F. 152—153°; sll. in Chlf. — *$HgCl_2$-Doppelsalz*, $(C_7H_7)_3TeCl,HgCl_2$. Blättchen aus verd. A., F. 159—160°. — *Tri-p-xylyl-5-telluroniumjodid*, $[(CH_3)_2C_6H_3]_3TeJ$. Aus dem bei der Einw. von $TeCl_4$ auf p-Xylylmagnesiumbromid in Ä. erhaltenen Reaktionsprod. mittels KJ. Vierseitige Blättchen aus W., sintert von 182°, schm. zwischen 186 u. 187°; swl. in W., ll. in A., sll. in Chlf. — *Tri-m-xylyl-4-telluroniumjodid*, $C_{24}H_{27}TeJ$. Nadeln aus W., sintert bei 205°; schm. bei 208—209°; wl. in W., ll. in w. A., sll. in Chlf. — *Pikrat*, $C_{30}H_{29}O_7N_3Te$. Nadeln aus verd. A., sintert bei 134°; schm. bei 138—139°. — *Tri-p-anisyltelluroniumjodid*, $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3TeJ$. Krystallmehl, sintert bei 150°, schm. gegen 160°; die aus A. umkrystallisierte Verb. schm. gegen 100° unter Aufschäumen und scheint Krystallalkohol zu enthalten; zwl. in A., zl. in Chlf. — *Pikrat*, $C_{27}H_{23}O_{10}N_3Te$. Rhomboidische Tafeln aus A., sintert gegen 155°, schm. gegen 160°. — *Trimesityltelluroniumjodid*, $[(CH_3)_3C_6H_2]_3TeJ$. Nadeln aus W. oder aus Chlf. + Ä.; F. 169—170°; swl. in W., ll. in A., sll. in Chlf. — *Bromid*, $C_{27}H_{33}TeBr$. Nadeln aus W., sintert bei 161°; schm. bei 164°; wl. in W., sll. in Chlf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1385—89. 24/6. [15/5.] Brüssel.) SCHMIDT.

Eug. Bamberger, *Zur Frage der m-Chinoide. Berichtigung.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1354; C. **1915**. II. 821.) Für das bei 225° schm. *Dinitro-m-aminophenol* von LIPPMANN u. FLEISZNER (Monatshefte f. Chemie **7**. 95; C. **96**. 452), dem die genannten Autoren die Formel I. erteilen, haben REVERDIN u. WIDMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 4066; C. **1914**. I. 356) die Formel II. wahrscheinlich



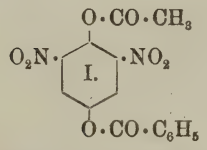


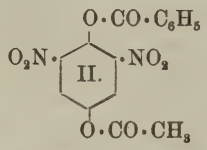


gemacht; bewiesen wird sie durch die von dem Vf. bewirkte Überführung des aus ihm erhaltenen Dinitroresorcinmonoäthyläthers in das „benachbarte“Dinitroresorcin von der Formel III., dessen Konstitution durch KOSTANECKI u. FEINSTEIN (Ber.

Dtsch. Chem. Ges. **21**. 3119; C. **88**. 1610) festgestellt worden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1257—58. 24/6. [25/4.].) SCHMIDT.

M. M. Richter, *Über das 2,6-Dinitrohydrochinon.* Das aus Arbutin und aus Hydrochinondiacetat dargestellte Dinitrohydrochinon enthält nach NIETZKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 1217; C. **90**. I. 1022) die Nitrogruppen wahrscheinlich in m-Stellung u. ist also das *2,6-Dinitrohydrochinon* anzusprechen. Diese Auffassung wird von dem Vf. bestätigt. Seine Beweisführung beruht auf der stufenweisen Einführung zweier verschiedener Säurereste: Acetyl und Benzoyl, in das Hydrochinonmolekül. Von den drei möglichen Dinitrohydrochinonen können das 2,3-Derivat und das 2,5-Derivat wegen ihrer symm. Struktur nur je ein derartiges gemischtes Acetatbenzoat bilden. Von dem unsymm. gebauten 2,6-Dinitroderivat sind jedoch 2 Formen (I. und II.) möglich. Das Hydrochinonmonobenzoat liefert bei der Nitrierung und darauffolgenden Acetylierung eine bei 158° schm. Verb. $C_{15}H_{10}O_8N_2$. Das Dinitrohydrochinonmonoacetat gibt, wie der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3437; C. **1913**. II. 2120) gezeigt hat, beim Benzolieren eine bei 125—129° schm. Verb. $C_{15}H_{10}O_8N_2$. Beide Verbb. geben bei der Verseifung das in Frage stehende Dinitrohydrochinon vom F. 136°. Demnach ist die Verb. vom F. 153° das *2,6-Dinitrohydrochinon-1-acetat-4-benzoat* (I.), die Verb. vom F. 128 bis 129° das *2,6-Dinitrohydrochinon-4-acetat-1-benzoat* (II.) und das zugrunde liegende Dinitrohydrochinon das 2,6-Dinitroderivat. — *2,6-Dinitrohydrochinon-4-benzoat*, $C_{13}H_8O_7N_2$. Aus Hydrochinonmonobenzoat in Eisessig mittels rauchender HNO_3 (D. 1,5) bei höchstens 40°. Gelbe Nadeln aus A., F. 151—152°; ll. in h. Eg., wl. in h. A. Die Abspaltung der Benzoylgruppe mittels sehr verd. KOH erfolgt erst bei etwa 40°. — *Na-Salz.* Rote Nadeln. — *K-Salz.* Rote Nadeln, wl. in W. — *NH_4-Salz.* Orangefarbene Nadeln aus W. — *2,6-Dinitrohydrochinondibenzoat*, $C_{20}H_{12}O_8N_2$. Aus dem 2,6-Dinitrohydrochinon oder seinem Monobenzoat mittels Benzoylchlorid und Pyridin in Aceton. Nadeln aus A., F. 152—153°; wl. in sd. A. — *2,6-Dinitrohydrochinon-1-acetat-4-benzoat* (I.). Aus dem Monobenzoat mittels Essigsäureanhydrid. Schwach gelblichgrüne, rechteckige Blättchen aus A. oder Eg., F. 153°; wl. in h. A., ll. in h. Eg. — *2-Nitrohydrochinon-4-benzoat*, $C_{13}H_9O_5N$. Man gibt zu einer 50° w. Lsg. von Hydrochinonmonobenzoat, HNO_3 (D. 1,3) und erwärmt auf 75°. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 95—96°; etwas l. in k. A., ll. in h. A. Gibt bei vorsichtiger Verseifung mittels k., verd. NaOH das von ELBS (Journ. f. prakt. Ch. [2] **48**. 179; C. **93**. II. 578) beschriebene *2-Nitrohydrochinon.* — *2-Nitrohydrochinondibenzoat*, $C_{20}H_{13}O_6N$. Aus den eben beschriebenen Monobenzoat mittels Benzoylchlorid und Pyridin in Aceton. F. 142°. — *Hydrochinon-1-acetat-4-benzoat*, $C_{15}H_{12}O_4$. Aus dem Hydrochinonmonobenzoat mittels Essigsäureanhydrid. Krystalle aus A., F. 122°; ll. in Aceton und h. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1398—1401. 24/6. [24/5.] Karlsruhe. Privatlaboratorium.) SCHMIDT.

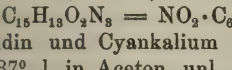


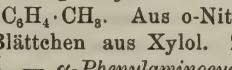


R. van Walther und **R. Hübner**, *Umsetzung der Aldehyde und Ketone in α-Aminonitrile und Derivationen der letzteren.* Während o-Nitrobenzaldehyd mit Anilin und Blausäure unter den üblichen Bedingungen nicht in gewünschter Weise reagierte, entstand in Eg.-Lsg. glatt *α-Phenylamino-o-nitrophenylessigsäurenitril.* Die Vff. haben diese Methode auch für andere Aminonitrile mit Erfolg angewandt, und ferner Derivate des *Phenylaminoisobuttersäurenitrils* dargestellt.

Experimentelles. *α-Phenylamino-o-nitrophenylacetonitril*, $C_{14}H_{11}O_2N_3$ =

$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN)NH \cdot C_6H_5$. Aus o-Nitrobenzaldehyd, Anilin und Cyankalium in Eg. Hellgelbe Nädelchen aus verd. A., F. 132—133° unter Zers., ll. in w. Bzl. u. A., l. h. Salzsäure. — *α-Phenylamino-o oxyphenylacetonitril*, $C_{14}H_{12}ON_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN)NH \cdot C_6H_5$. Analog aus Salicylaldehyd. Braune Nädelchen aus verd. A., F. 119°; ll. in verd. NaOH, konz. und h. verd. Salzsäure unter Zers. — *α-Phenylaminophenylacetonitril*, $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CN)NH \cdot C_6H_5$. Analog aus Benzaldehyd. Weiße Nädelchen aus verd. A., F. 85°, ll. in h. A., Ä., Bzl., Lg. — *α-Phenylaminopropionsäurenitril*, $C_9H_{10}N_2$. Analog aus Acetaldehyd. Weiße Nädelchen aus Bzl. oder verd. A., F. 92°, l. in k. konz. Salzsäure. — *p-Tolylamino-o-nitrophenylacetonitril*, $C_{15}H_{13}O_2N_3 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus o-Nitrobenzaldehyd, p-Toluidin und Cyankalium in Eg. Gelbe Blättchen aus Xylol. Zers. sich bei 135—137°, l. in Aceton, unl. in W., A., Bzl., Ä. — *α-Phenylaminocyclohexancarbonsäurenitril*, $C_{13}H_{16}N_2$ (I.). Aus Cyclohexanon, Anilin u. Cyankalium in Eg. Weiße

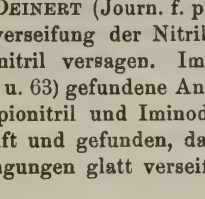
I. 

II. 

Nädelchen aus Lg., F. 76°, l. in Bzl., Ä., h. A. und konz. Salzsäure. — *α-Phenylamino-α-äthylpropionitril*, $C_{11}H_{14}N_2 = (CH_3)(C_2H_5)C(CN)NH \cdot C_6H_5$. Aus Äthylmethylketon, Anilin und Cyankalium in Eg. Weiße Nadeln aus PAe., F. 43°, l. in A., Bzl., Ä. und h. Lg., l. in Salzsäure. — *α-Phenylamino-α-äthyl-n-butyronitril*, $C_{12}H_{16}N_2 = (C_2H_5)_2C(CN)NH \cdot C_6H_5$. Aus Diäthylketon analog. Gelbliche Nadeln aus PAe., F. 45°, l. in A., Ä., Bzl. und Salzsäure. Aus Benzoylaceton wurde bei analoger Behandlung nur das Anilid des Benzoylacetons erhalten. — *α-Phenylaminoisobutyronitril*, $C_{10}H_{12}N_2 = (CH_3)_2C(CN)NH \cdot C_6H_5$. Aus Aceton, Anilin und Cyankalium in Eg. Weiße Nädelchen aus A. + W., F. 93—94°, ll. in A., Ä., Bzl. und konz. Salzsäure. — Perchlorat. Wl., derbe Nadeln. — Hydrochlorid. Rechtwinklige Säulen, F. 81°. l. in W. — Sulfat. Nädelchen oder Prismen, F. 100°, zwl. in W. — Nitrat, F. 75°, swl. in W. — *Nitrosophenyliminoisobuttersäurenitril*, $C_{10}H_{11}ON_3 = (CH_3)_2C(CN) \cdot N(NO)C_6H_5$. Aus *α*-Phenylaminoisobuttersäurenitril mit salpetriger S. Gelbliche Blättchen aus verd. A., F. 75°. Die Lsg. gibt mit NaOH helle Gelbfärbung. Konz. H_2SO_4 gibt vorübergehende Rotfärbung. — *α-Phenylaminoisobuttersäureamid*, $(CH_3)_2C(CO \cdot NH_2)NH \cdot C_6H_5$. Aus Phenylaminoisobuttersäurenitril mit konz. H_2SO_4. Weiße Nadeln aus W., F. 137°, ll. in A., Ä. Bzl. u. SS. Perchlorsäure gibt orange Färbung, die beim Erwärmen tief orange u. dann unter Lsg. grünlichgelb wird. $FeCl_3$ gibt in Hitze schmutziggrünen Nd. — *Nitroso-α-phenylaminoisobuttersäureamid*, $C_{10}H_{13}O_2N_3 = (CH_3)_2C(CO \cdot NH_2) \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. Aus Phenylaminoisobuttersäureamid mit salpetriger Säure. Weiße Nädelchen aus W., F. 142°, l. in Bzl., A., Ä. und W. — *α-as-Phenylhydrazinoisobuttersäureamid*, $C_{10}H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C(CO \cdot NH_2) \cdot N(NH_2) \cdot C_6H_5$. Aus vorstehender Verb. mit Zinkstaub und Essigsäure. Weiße Prismen oder Nädelchen aus Bzl., F. 118°, l. in h. W., A., Bzl. — $C_{10}H_{15}ON_3, HCl$. Weiße Nädelchen aus A., F. 206°, ll. in W. und h. A. Liefert mit salpetriger S. das Nitrosophenylaminoisobuttersäureamid zurück. *α-Benzalphenylhydrazinoisobuttersäureamid*, $C_{17}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2 \cdot C(CO \cdot NH_2) \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Aus vorstehender Verb. mit Benzaldehyd u. konz. Salzsäure. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 128°, l. in A., Ä., Bzl. und Lg. — *α-o-Oxybenzalphenylhydrazinoisobuttersäureamid*, $C_{17}H_{19}O_2N_3 = (CH_3)_2C(CO \cdot NH_2) \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Analog mit Salicylaldehyd. Gelbliche Blättchen aus verd. A., F. 153°, ll. in A., Ä., Bzl., swl. in Lg. und W. — *α-Benzoylphenylhydrazinoisobuttersäureamid*, $C_{17}H_{19}O_2N_3 = (CH_3)_2C(CO \cdot NH_2) \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Phenylhydrazinoisobuttersäureamid mit Benzoylchlorid u. NaOH. Weiße Nädelchen aus verd. A., F. 175°, l. in A., Ä, Bzl., unl. in W. — *3-Phenyl-4-dimethyl-2,5-dioxoglyoxalin*,

$C_{11}H_{12}O_2N_2$ (II.). Aus Phenylaminoisobuttersäureamid und Phosgen in h. Toluol. Weiße Prismen aus A. + Lg., F. 205° unter Zers., l. in w. Natronlauge, ll. in W., A., Ä. und PAe., unl. in Eg. u. Bzl. — *α-p-Benzolazophenylaminisobuttersäureamid*, $C_{16}H_{18}ON_4 = (CH_3)_2C(CO \cdot NH_2)NH \cdot C_6H_4 \cdot N : NC_6H_5$. Aus Phenylaminoisobuttersäureamid und Benzoldiazoniumchlorid mit Natriumacetat. Goldgelbe Nädelchen aus Xylol, F. 217°, ll. in A., h. Ä. und Xylol, unl. in W. und Lg. Rot l. in Salzsäure. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **93**. 119—36. 2/5. Dresden. Org.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

J. V. Dubsky, *Wasserstoffsuperoxyd als Verseifungsmittel.* Nach der Mitteilung von DEINERT (Journ. f. prakt. [2] **52**. 431; C. **96**. I. 107) soll die Wasserstoffsuperoxydverseifung der Nitrile zu Amiden beim o-Tolunitril, α-Naphthonitril und Diacetonitril versagen. Im Anschluß an die kürzlich von DUBSKY und WENSINK (S. 62 u. 63) gefundene Anwendbarkeit der Wasserstoffsuperoxydmethode beim Iminodipropionitril und Iminodiisobutyronitril hat Vf. die Angaben von DEINERT nachgeprüft und gefunden, daß sich *o-Tolunitril* und *α-Naphthonitril* unter veränderten Bedingungen glatt verseifen lassen. Das *Diacetonitril* konnte nicht verseift werden, lieferte aber das auch aus Acetodinitril und Acetaldehyd entstehende *2,4,6-Trimethyl-3,5-dicyandihydropyridin* (I.) Außerdem wurde gefunden, daß *Ferricyankalium* mit Wasserstoffsuperoxyd ein krystallisiertes Salz von unveränderter Zus. K_3FeCy_6 liefert, das aber braunrot ist und sich in W. mit intensiv braunroter Farbe löst.



Experimentelles. *o-Tolunitril* liefert mit alkal. Wasserstoffsuperoxyd *o-Toluamid*. Weiße Blättchen aus W., F. 143°. — *α-Naphthonitril* gibt in gleicher Weise *α-Naphthoamid*. Blättchen, E. 202°. — *Diacetonitril* liefert in alkoh. Lsg. mit Wasserstoffsuperoxyd und Alkali bei 40—60° *2,4,6-Trimethyl-3,5-dicyandihydropyridin*, $C_{10}H_{11}N_3$ (I.). Verfilzte Fäden aus verd. A., F. 181°, swl. in k. W. — *Verb.* $K_3Fe(CN)_6$ (*isomeres Ferricyankalium*?) Aus rotem Blutlaugensalz und Wasserstoffsuperoxyd bei 40—60°. Hellbraunrote, lange Platten. In W. mit intensiv braunroter Farbe l. Wismutnitrat gibt braungelben Nd. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **93**. 137—42. 2/5. Zürich. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

F. Graziani, *Anhydride des Tyrosins.* Vf. hat vor einiger Zeit (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **24**. I. 936; C. **1916**. I. 923) durch Erhitzen von *Tyrosin* mit Glycerin auf 175—185° hauptsächlich zwei Verbb. erhalten, die wahrscheinlich als Anhydride des Tyrosins anzusehen waren, und deren eine vielleicht schon von LÖW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**. 1483) auf anderem Wege erhalten worden war. Diese Unters. hat Vf. jetzt fortgesetzt. *Tyrosin* liefert beim Erhitzen mit Glycerin auf 180—190° ein Prod., das sich durch Extraktion mit sd. absol. A. in einen l. und einen unl. Anteil trennen läßt. *Krystallinisches Tyrosinanhydrid*, $(C_9H_9O_3N)_x$. Weiße Nädelchen aus absol. A. Bräunt sich bei schnellem Erhitzen über 260°. F. 278—279° (unkorr.). Verkohlt bei höherer Temp.; swl. in k. A. 100 Tle. sd. absol. A. lösen ca. 1,5 g. Die Löslichkeit in W. ist ähnlich. Die wss. Lsg. gibt beim Kochen mit Kupferoxyd keine Blaufärbung. MILLONsches Reagens gibt Rotfärbung. Liefert beim Kochen mit Salzsäure Tyrosin zurück. — *Amorphes, hornartiges Tyrosinanhydrid*, $(C_9H_9O_2N)_x$. Schmutzigweißes Pulver; unl. in sd. A. und in den übrigen neutralen Lösungsmitteln. Bräunt sich bei 270°. F. 279° unter geringer Zers. Verkohlt bei höherer Temp. MILLONsches Reagens gibt Rotfärbung. Liefert beim Kochen mit Salzsäure Tyrosin. Das amorphe Anhydrid geht beim Kochen mit Diphenylmethan teilweise in das krystallinische Anhydrid, letzteres

beim Umkrystallisieren aus A. teilweise wieder in das amorphe Anhydrid über. Vf. nimmt ebenso wie BALBIANO an, daß die natürlichen Gewebe zum Teil aus solchen amorphen Anhydriden von Aminosäuren im Gemisch mit anderen Polypeptiden bestehen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 509—15. [2/4.*] Turin. Organ.-chem. Lab. des Polytechnikums.) POSNER.

A. Ssiwolobow, *Riechstoffe aus Datura Stramonium.* Vf. hat die Stengel, Blätter, Blüten und andere Teile der Tollkirsche der Dest. mit W. unterworfen. Bei der Dest. entweicht zunächst ein Gas, welches CO_2, und ein riechendes Gas, das durch KOH oder H_2SO_4 nicht absorbiert wird, enthält. Das Gas ist giftig und ist vielleicht mit Formaldehyd identisch. Im Destillationsrückstand bleibt eine kleine Menge (bei Verarbeitung von mehreren Pud der Pflanze) eines farblosen Öles zurück; l. in A., unl. in W. Aus dem Destillat wurden 90 g Riechstoffe gewonnen: farblose Fl., riecht nach Tollkirschen; beginnt bei 40° zu sieden, die Hauptmenge sd. aber oberhalb 60°. Das Öl lieferte bei der Dest. folgende Fraktionen: 60—65°: 9 g, $D.^{18}$ 0,809; 65—67°: 11 g, $D.^{18}$ 0,800; 67—70°: 12 g, $D.^{18}$ 0,789; 70—72°: 8 g, $D.^{18}$ 0,800; 72—74°: 11 g, $D.^{18}$ 0,810°; 74—76°: 13 g, $D.^{18}$ 0,811; 76—78°: 9 g, $D.^{18}$ 0,820; 79—81°: 8 g, $D.^{18}$ 0,838 g; Destillationsrückstand: 2 g. — Die Riechstoffe des Daturaöles bestehen demnach aus einem Gemisch von gasförmigen und fl. Prodd. Das Öl enthält hauptsächlich *Methyl-* und *Äthylalkohol*, sowie kleine Mengen *Butylalkohol* (*Trimethylcarbinol*?); es enthält ferner Aldehyde, Ketone und Ester. Nachgewiesen wurde *Acetaldehyd*; vermutlich enthalten die Riechstoffe *Formaldehyd*, *Propionaldehyd*, *Isobutyraldehyd* und noch einen viel höher sd. Aldehyd. Von Ketonen wurde nachgewiesen *Aceton* und ein höher sd. Keton. Die Ester bestehen aus *Acetaten* und *Formiaten*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1561—69. 27/9. 1915. Lodz u. Warschau. Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

O. Miller, *Über die Thermoisomerisation der Naphthalinsäure. VI.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 443; **45**. 1480; C. **1911**. II. 283; **1914**. I. 791.) Beim Schmelzen der *Naphthalinsäure* findet Zers. oder richtiger Dissoziation statt: es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen der fl. S. u. den Dissoziationsprodd. Auch dieser Vers. spricht zugunsten der Thermolabilität des Systems, d. h. beim Erhitzen der S. befinden sich wenigstens zwei (α- und β-) Phasen im Gleichgewicht. Es wurden quantitative Beitst. der bei 20°, 40° und 94° aus dem NH_4-Salz der S. gebildeten α- und β-Äthylester ausgeführt: 12 g Naphthalinsäure wurden bei den angegebenen Tempp. mit 300 g W. übergossen u. mit wss. NH_3 behandelt. Nach längerem Stehen über H_2SO_4 wird die rote Lsg. des NH_4-Salzes mit $AgNO_3$ gefällt. Bei 20° wurde ein hellrotes, bei 40° ein rotbraunes, bei 94° ein dunkelbraunes *Ag-Salz* erhalten. Beim Behandeln des Ag-Salzes der Naphthalinsäure mit Äthyljodid in absol. Ä. (12 Stdn. bei Zimmertemp., 4 Stdn. bei 40°) bilden sich die beiden isomeren Ester der α- und β-S. Sie werden mittels Ä. getrennt (in 200 g Ä. sind 6 g α-Ester oder 1,7 g β-Ester l.). — *α-Äthylester:* citronengelbe Nadeln aus wss. A.; F. 98°. — *β-Äthylester*: rote Nadeln; F. 127°. Je höher die Temp. bei der Darst. des NH_4-Salzes ist, umso größer sind die Ausbeuten an α-Ester. — Das bei der Unters. des Diimidonaphthols abgeleitete Gesetz der *Thermoisomerisation* (vgl. l. c.) gilt auch für Naphthalinsäure. — Neutralisiert man die Naphthalinsäure statt mit wss. mit alkoh. NH_3, so erhält man nach dem oben beschriebenen Verf. folgende Mengen α- und β-Ester (aus 71,17 g Naphthalinsäure):

	Temp.	α-Ester	β-Ester
Alkoh. NH_3	20°	17,40	65,21
Wss. „	20°	6,44	76,19
„ „	40°	12,21	70,22
„ „	94°	28,37	53,58.

Alkohol wirkt also als Lösungsmittel stark isomerisierend. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1536—43. 27/9. 1915. Moskau. Lab. der PROCHOROWschen Manufaktur.) SCHÖNFELD.

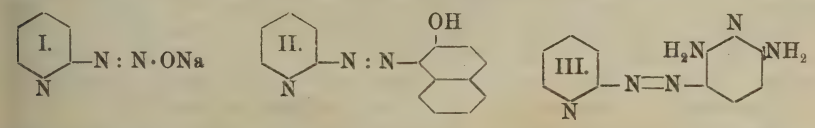
A. Tschitschibabin und **M. Rjasanzew**, *Diazotierung und Diazoreaktionen des α-Aminopyridins.* Vff. haben die Untersss. von MARCKWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 1312) über die Einw. von HNO_2 auf α-Aminopyridin in HCl-Lsg. nachgeprüft; außerdem wurde die Rk. zwischen HNO_2 und den Hydrobromiden und Hydrofluoriden des α-Aminopyridins untersucht. Im Gegensatz zu MARCKWALD konnten Vff. α-Chlorpyridin nicht mit theoretischer Ausbeute erhalten; diese betrug höchstens über 50%; neben Chlorpyridin bildete sich stets viel α-Pyridon. Bei Einw. von HNO_2 auf α-Aminopyridinlsgg. in konz. HF bildete sich α-Fluorpyridin (mit 25%ig. Ausbeute); die Rk. in HBr führt zur B. von α-Brompyridin (Nebenprod.) und Pyridon. α-Aminopyridin reagiert auch in verd. HCl mit HNO_2 unter B. von Pyridon (Hauptprod.); die Rk. verläuft jedoch langsamer, als mit aromatischen Aminen. — Bei Anwendung der Methode von BAMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3511; C. **1901**. I. 21) zur Darst. der Antidiazotate (Einw. von Amylnitrit in Ggw. von Alkoholaten auf das Amin) auf α-Aminopyridin wurde ein wirkliches Diazotat erhalten; besonders gute Resultate erhielten Vff. bei Anwendung der Na-Verb. des Aminopyridins an Stelle des Amins u. des Alkoholats:

$$C_5H_4N \cdot NHNa + C_5H_{11}ONO = C_5H_4 \cdot N \cdot N : NONa + C_5H_{11}OH.$$

Das ziemlich beständige Diazotat kann in das unbeständige Diazohydrat übergeführt werden. Das Pyridindiazotat zeigt nur geringe Fähigkeit zur B. von Azofarbstoffen. In alkoh. Lsg. läßt es sich aber mit Aminen und Phenolen kuppeln. Mit α,α'-Diaminopyridin wurde beispielsweise der Azofarbstoff III. erhalten. In Abwesenheit von anderen SS. ist die wss. Lsg. von HNO_2 und α-Aminopyridin befähigt, Diazoreaktionsprodd. zu liefern. Versetzt man z. B. die Lsg. vorsichtig und unter Kühlung mit Essigsäure, so entwickelt die Lsg. nur langsam N; gießt man aber diese Lsg. in eine h. KJ-Lsg., so bildet sich außer Pyridin auch α-Jodpyridin.

Experimentelles. *α-Fluorpyridin*, C_5H_4NF, erhalten durch Versetzen einer Lsg. von 50 g α-Aminopyridin in 250 g 50%ig. HF mit 45 g Amylnitrit unter Kühlung und Umrühren; die Lsg. wird darauf alkal. gemacht und das abgeschiedene Fluorpyridin mit Wasserdampf destilliert (Ausbeute: 30%); $Kp._{752,9}$ 125,75°; $D._0^0$ 1,1489; $D._0^{20}$ 1,1281; $n_D^{20} = 1,4678$; farblose Fl. Versetzt man eine h. alkoh. Lsg. der Pikrinsäure mit Fluorpyridin, so bildet sich kein Pikrat. Erhitzt man das Gemisch der Komponenten, so erhält man zwar nach Abkühlen eine krystallinische, nach Fluorpyridin riechende M.; beim Umkrystallisieren aus Bzl. oder A. scheidet sich aber reine Pikrinsäure aus. — *Chlorplatinat*, $(C_5H_4NF)_2H_2PtCl_6 \cdot H_2O$; rote Krystalle aus W.; F. 145—153° unter Zers.; sll. in W. Geht beim Erhitzen auf 100° in die *Verb.* $(C_5H_4NF)_2PtCl_4$ über. — Beim Diazotieren von α-Aminopyridin in stark konz. HBr bilden sich nur Spuren von α-Brompyridin; die Hauptmenge des Aminopyridins bleibt unverändert. — *α-Brompyridin*, erhalten durch Diazotieren von α-Aminopyridin in 4—5 Mol. 20%ig. HBr; Kp. 192—194°; Ausbeute gering. Das Hauptreaktionsprod. besteht aus *α-Pyridon*. Die Resultate wurden nicht besser bei Anwendung von Cu oder CuBr als Katalysator. Versucht man, das Aminopyridin in einer gesättigten Lsg. von HBr in Eg. zu diazotieren, so wird HBr oxydiert (desgl. bei Anwendung von rauchender HBr), u. man erhält ein *bromiertes Aminopyridin* vom F. 103° (Krystalle). — *α-Chlorpyridin*, erhalten durch Sättigen einer Lsg. von 15 g α-Aminopyridin in 120 g konz. HCl bei 0° mit HCl-Gas, allmähliche Zugabe von 16 g trockenem $NaNO_2$, Zers. mit Pottasche usw.

Kp. 167—168°; Ausbeute 9,3 g. Aus der wss. Lsg. wurde mit Chlf. 5 g *α-Pyridon*, Kp. 280—284°, extrahiert. — *α*-Pyridon krystallisiert oft aus Chlf. oder Bzl. in Form von prismatischen Krystallen, die beim Stehen undurchsichtig werden; die Verb. ist also dimorph; F. 106—107°. Besser gelingt die Isolierung des *α*-Pyridons durch Überführung in das in überschüssigem Alkali ganz unl. *Na-Salz*. — *Na-Salz des Pyridons*, erhalten durch Diazotieren von Aminopyridin in verd. H_2SO_4 (1 : 5) mit $NaNO_2$ unter Kühlung und Behandeln der Lsg. mit NaOH (1 : 3); perlmutterglänzende Plättchen aus A.; resistent gegen Luft und Licht. — *α-Äthoxypyridin*, C_7H_9NO, bildet sich durch Behandeln von Aminopyridin in H_2SO_4 + absol. A. in der Siedehitze mit Nitrit, Zugabe von überschüssigem K_2CO_3 usw.; das Reaktionsprod. liefert bei der fraktionierten Dest. eine Fraktion vom Kp. 156 bis 190° und eine Fraktion vom Kp. 190—206°. Aus der ersten Fraktion wird das Äthoxypyridin vom Aminopyridin durch Überführung in das *Pikrat* (Prismen, F. 133—134°) getrennt. Aus dem Pikrat wurde mit NaOH freies Äthoxypyridin erhalten; Kp. 155—157°. Pyridin bildete sich bei der Rk. nicht. — *Diazopyridinnatrium* (I.), erhalten durch Zugabe von Aminopyridin (5 g) und Amylnitrit (6 g) zur Lsg. von 1,2 g Na in absol. A. und mehrstündiges Kochen der Lsg.; Ausbeute 3 g. Bessere Resultate wurden mit folgender Methode erzielt: 4 g $NaNH_2$ in absol. Ä. werden mit 10 g *α*-Aminopyridin in absol. Ä. versetzt; das Gemisch wird in der Wärme mit 122 g Amylnitrit in Ä. behandelt; Ausbeute an Pyridindiazotat: 14 g; hellgelbes Pulver; ll. in W. u. A.; unl. in Ä.; verpufft beim Erhitzen. Das Diazotat nähert sich den Antidiazotaten der Pyridinreihe; wss. Lsgg. der Diazoverb. liefern keine Farbstoffe mit alkal. Naphthollsgg. (oder mit Dimethylanilin). Die Kuppelung findet dagegen in alkoh. Lsg. statt. Mit *β-Naphthol* liefert die Diazoverb. in A. den *Farbstoff* II.; rotes Krystallpulver; unl. in W., l. in h. verd.



Alkali; die alkal. Lsgg. färben Baumwollgewebe rot; die Färbung schlägt bei Einw. von verd. SS. in Gelb um. Auch Wolle und Seide fixieren den Farbstoff; er ist in verd. H_2SO_4 mit gelber, in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe l. — *α-Naphthol* liefert mit *Pyridindiazotat* ebenfalls einen roten Farbstoff. — Mit *α,α'-Diaminopyridin* wurde der *Azofarbstoff* III. erhalten; rote Krystalle; ll. in verd. SS.; die sauren Lsgg. färben Seide rosagelb, Wolle rotorange. Die Diazoverb. wird in wss. Lsg. durch überschüssige S. sofort zers. Behandelt man aber die abgekühlte verd. Lsg. des Pyridinnatriumdiazotats mit S., so zersetzen sich die erhaltenen Lsgg. sehr langsam unter B. von *α-Pyridon*. — *Diazohydrat des Pyridins* (?), erhalten durch Versetzen der konz. wss. Lsg. des Diazotats bei 0° mit 50%ig. Essigsäure; weißes Pulver, das sich nach einiger Zeit zers. unter Selbsterhitzen u. Entw. von N; das Zersetzungsprod. besteht aus *Pyridon*. Die mit nicht überschüssiger S. versetzten Lsgg. des Pyridinnatriumdiazotats zeigen Diazorkk. So werden sie durch konz. HCl zers. unter B. von *α-Chlorpyridin* und *α-Pyridon*. Konz. h. HJ oder KJ führt die Diazolsg. in *α-Jodpyridin* über. Letzteres entsteht auch bei Einw. von h. KJ-Lsg. auf eine wss. Lsg. von Aminopyridin und HNO_2, in Abwesenheit von anderen SS. — *α-Jodpyridin*, C_5H_4NJ, erhalten durch Einw. einer wss. Lsg. des Diazotats auf 57%ig. HJ unter Kühlung und darauffolgendes Erhitzen auf dem Wasserbade. Nach Zers. mit NaOH wird die Jodverb. mit Äther extrahiert. Die wss. Lsg. lieferte mit überschüssigem NaOH große Mengen des Na-Salzes des *Pyridons*. *α*-Jodpyridin entsteht ferner bei Einw. einer bei 0° aus

31,3 g Aminopyridin, 23,5 g $NaNO_2$ in 120 g W. und 20 g Eg. in 80 g W. hergestellten Lsg. auf ein sd., mit Essigsäure angesäuertes Gemisch von 128 g KJ und 50 g W. Das Reaktionsprod. enthält viel unverändertes Aminopyridin, von dem das Jodpyridin entweder über das Pikrat oder auch durch Behandeln der verd. schwefelsauren Lsg. mit $NaNO_2$ getrennt wird. $Kp._{13}$ 93° (aus dem Pikrat mit NaOH); $D.^0_0$ 2,0039; $D.^{20}_0$ 1,9735; $n_D^{20} = 1{,}6366$. — *Pikrat*, gelbe, prismatische Krystalle, F. 119—120°. — *Chlorplatinat*, $(C_5H_4NJ)_2 \cdot H_2PtCl_6$; rote Nadeln aus W.; F. 210° unter Zers. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1571—89. 8/11. 1915. Lab. d. Techn. Hochschule. Moskau.) SCHÖNFELD.

F. Kehrmann und **A. Danecki**, *Über die „Chromoisomerie" der Salze des 9-Phenylacridins. II. Vorläufige Mitteilung über Chromisomerie von Oniumverbindungen.* (I. Mitteilung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 279; C. **1914**. I. 795.) HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1783; **49**. 511; C. **1911**. II. 615; **1916**. I. 846) hat die Beobachtung gemacht, daß viele Salze des 9-Phenylacridins, sowie des Methylphenylacridiniums in mehreren verschiedenfarbigen Modifikationen auftreten. Diese werden von dem genannten Autor als chromoisomere Verbb. aufgefaßt, während die Vff. ihnen chinhydronartigen Charakter zuschrieben. Versuche mit *9-Phenylacridin* haben gezeigt, daß die verschiedenen Farben Grün, Rot, Braun usw. der Salze dieser Base nicht auf Chromoisomerie beruhen, sondern einer ihnen anhaftenden und die Krystalle anfärbenden dunkelfarbigen Verunreinigung zuzuschreiben sind, die sich durch energische Behandlung mit Knochenkohle entfernen läßt. Die *Sulfate*, *Chlorid*, *Perchlorat* sind gelb sowohl in festem wie gelöstem Zustande, das *Bromid* ist etwas mehr orangestichig u. das *Jodid* deutlich orangegelb gefärbt. Ferner ist das Phenylacridin selbst eine äußerst schwach farbige Substanz; dicke Krystalle sind hellschwefelgelb, Pulver u. verd. organische Lsgg. nahezu weiß, bezw. farblos mit blauer Fluorescenz, konz. Lsgg. dagegen deutlich hellgelb. Die Salze, die aus der durch Kochen ihrer verd.-schwefelsauren Lsg. mit Tierkohle gereinigten Base dargestellt werden, zeigen nicht mehr die Erscheinungen der Chromoisomerie, besitzen aber die Neigung, in verschiedenen Formen zu krystallisieren, je nachdem sie sich aus h. oder k., verd. oder konz., mehr oder weniger sauren Lsgg. ausscheiden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1338—41. 24/6. [1/5.] Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

M. Rakusin, *Über optische und einige andere Eigenschaften der Eiweißkörper. Über das Verhalten von Rohhühnereiweiß gegen polarisiertes Licht, gegen adsorbierende Mittel und beim Zentrifugieren.* Aus dem vorsichtig getrockneten *Albumin* aus Hühnereiweiß kann man mit w. W. (40—45°) 80% entziehen; $[\alpha]_D$ der Lsg. = —36,0°. Albumin II. (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 144; C. **1916**. I. 797) konnte auf diese Weise nicht gewonnen werden. Die *Adsorption von Hühnereiweiß durch Tonerde* gehört also zu den nicht umkehrbaren Vorgängen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1330. 27/9. 1915. Chem. Lab. der „Masut"-Gesellschaft. St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

M. Rakusin und **G. Flier**, *Über die Adsorption von Caseinlösungen durch Tonerde.* Verss. ergaben, daß Casein, in Gegensatz zu Hühnereiweiß und Pepton (vgl. vorsteh. Ref.) durch Tonerde nicht gespalten wird, wodurch nochmals bewiesen wird, daß Casein eine einheitliche chemische Verb. darstellt. Die Adsorption des Caseins durch Tonerde stellt einen nicht umkehrbaren Vorgang dar. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1331—32. 27/9. 1915. St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

M. Rakusin und **E. Braudo**, *Über das Drehungsvermögen und die Adsorption von α- und β-Glutin.* (Vgl. vorsteh. Ref.) *α-Glutin:* $[\alpha]_D$ in W. = —126,66°

(bezw. —132,38°). — *β-Glutin:* $[\alpha]_D$ = —126,58°. Beide Glutinarten werden durch Tonerde quantitativ adsorbiert, d. h. die Adsorption ist unter denselben Bedingungen eine erschöpfende, eine Spaltung findet aber nicht statt. Von der Tonerde wird 49,88% *α*-Glutin und 20,65% *β*-Glutin zurückgehalten. Die Adsorptionen der beiden Glutinarten sind nicht umkehrbar. Die negative Adsorption von *β*-Glutin wurde, wie in früheren Fällen, mittels Gelatine bestimmt. Die Gelatine entzieht, unter Quellung, einen Teil des W. aus der *β*-Glutinlsg.; gleichzeitig findet teilweise Lsg. des *α*-Glutins statt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1333—36. 27/9. 1915.) SCHÖNFELD.

Physiologische Chemie.

A. Blagowjeschtschenski, *Über den Amylasegehalt in den reifenden Samen von Vicia Faba.* Vf. untersuchte, ob zwischen dem *Amylase-* u. *Stärkegehalt* der *Samen von Vicia Faba L. var. minor* verschiedenen Reifegrades eine Beziehung besteht. Der Stärkegehalt der Samen (nach Einw. von Diastase, Verzuckerung der Maltose mit HCl und Best. der Glucose nach BERTRAND) von 5 verschiedenen Zuständen der Reife betrug:

	1.	2.	3.	4.	5.
Stärke %:	8,53	21,24	48,08	47,87	47,91

(bezogen auf das Trockengewicht). Außerdem wurde der Amylasegehalt der Samen in den 5 Zuständen der Reife untersucht. Zu diesem Zwecke wurden zu 100 ccm einer 0,5%ig. Stärkelsg. 0,25 g der gepulverten Samen und 1 ccm Toluol zugesetzt. Sofort u. nach 24 Stdn. wurde das Reduktionsvermögen bestimmt. In den Kontrollverss. wurde nach 24 Stdn. Reduktionsvermögen nicht festgestellt. In den Versuchslsgg. haben sich folgende Maltosemengen gebildet (auf 100 ccm Lsg. ber.):

	1.	2.	3.	4.	5.
Maltose in g:	0,3455	0,3060	0,3435	0,3575	0,1600

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1529—32. 27/9. 1915. Pflanzenphysiol. Lab. d. Univ. Moskau.) SCHÖNFELD.

G. André, *Über die Beziehungen zwischen der Gegenwart von Magnesium in den Blättern und der Assimilationstätigkeit.* (Vgl. E. MAMELI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **24**. I. 755; C. **1915**. II. 553.) Es wurden zu verschiedenen Vegetationszeiten Blätter der Zweigspitzen von Kastanien, Syringen und Roßkastanien der Extraktion mittels Ä. und A. unterworfen und der Gehalt des l. und unl. Anteils an MgO und H_3PO_4 bestimmt. Es ergab sich, daß das absol. Gewicht des organischen, d. h. in Ä. und A. l. MgO bei den Blättern der Kastanie u. Syringe von April bis Mai zunahm und sein Maximum am 4., bezw. 3. Mai erreichte, um dann nahezu regelmäßig wieder abzunehmen. Bei den Blättern der Roßkastanie war dieses Maximum am 26. April erreicht. Das Verhältnis zwischen dem organischen und unl. MgO erreichte seinen Höhepunkt bei den Blättern der Kastanie am 26. Mai, bei den Blättern der Syringe am 3. Mai, bei den Blättern der Roßkastanie am 14. Juni. Nimmt man an, daß dieses Maximum, wenigstens im Versuchsjahre (1914), mit dem Höhepunkt der Assimilationstätigkeit zusammenfällt, so muß man annehmen, daß die Assimilation am energischsten bei den Kastanien während des ganzen Monats Mai, bei den Syringen anfangs Mai und bei den Roßkastanien von Ende Mai bis Mitte Juni ausgeübt wird. Vergleicht man endlich die Verhältnisse zwischen l. und unl. H_3PO_4 und l. und unl. MgO, so findet man bei den Blättern der Kastanie eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den

Höhepunkten dieser beiden Verhältnisse. Wenn diese Übereinstimmung auch bei den beiden anderen Blätterarten weniger auffällig ist, so kann man doch annehmen, daß das Maximum der Assimilation durch den Aufbau der Kohlenhydrate u. die B. der organischen Phosphorverbb. zum Ausdruck kommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 563—66. [10/4.*].) DÜSTERBEHN.

Henri Devaux, *Rasche Einwirkung der Salzlösungen auf die lebenden Pflanzen: umkehrbare Verdrängung eines Teiles der in den Pflanzen enthaltenen basischen Substanzen.* In den Jahren 1901—1903 hatte Vf. beobachtet, daß die Zellgewebe, besonders die Pektose dieser Gewebe, fähig sind, eine nicht unwesentliche Menge aller in Form von Salzen dargebotenen Basen energisch zu fixieren. Langes Auswaschen mit destilliertem W. entfernt die auf diese Weise fixierten Metalle nicht wieder, dagegen bewirkt kurzes Einlegen in die Lsg. eines anderen Metallsalzes die sofortige Entfernung des ersteren Metalles. Diese Erscheinungen der wechselseitigen Verdrängung lassen sich beliebig oft wiederholen. Ebenso wie die Alkalimetalle durch andere Metalle, z. B. durch Ca, verdrängt werden können, kann das Ca umgekehrt durch die Alkalimetalle entfernt werden. Die gleichen Vorgänge vollziehen sich, wie Vf. neuerdings festgestellt hat, auch bei den lebenden Pflanzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 561—63. [10/4.*].) DÜSTERBEHN.

Wilh. v. Moellendorf, *Die Speicherung saurer Farben im Tierkörper, ein physikalischer Vorgang.* Die Speicherung saurer Farbstoffe in den Zellen des Tierkörpers ist in weitem Umfange abhängig von dem Lösungszustand, der Dispersität der Farbstoffe. Mit zunehmender Dispersität der Farbstoffe nimmt ihre Speicherungstendenz ab. Die Speicherung selbst erfolgt nicht an präformierten Zellsubstanzen; vielmehr sind die bei der Speicherung auftretenden Granula als in seiner Dispersität allmählich sich vermindernder gelöster Farbstoff anzusehen. Dieser Farbstoff ist nicht chemisch gebunden, weil er noch mit basischen Farbstoffen Neutralfarben zu bilden imstande ist. Basische Farbstoffe reagieren dagegen mit sauren Zellgranula vermutlich chemisch. Die Lipoidlöslichkeit kommt möglicherweise als Erklärung des Ausbleibens einer granulären Speicherung bei einer Anzahl saurer lipoidlöslicher Farbstoffe in Betracht. (Kolloid-Zeitschrift **18**. 81—90. April. [23/2.] Greifswald. Anatom. Inst. d. Univ.) BYK.

Hugh Maclean und **Henry Bright Weir**, *Der Anteil der verschiedenen Blutelemente an der Glykolyse.* Beim normalen Blut tragen sowohl die roten wie die weißen Blutkörperchen zur Glykolyse bei. Die weißen Zellen sind aktiver als die roten, das Verhältnis ihrer Wirksamkeit variiert zwischen 1 : 200 u. 1 : 1000. Im leukämischen oder anderem einen Überschuß an Leukocyten enthaltenden Blut ist die Glykolyse stärker als in normalem Blut. Es ist wahrscheinlich, daß die verhältnismäßig geringe Zahl an weißen Blutkörperchen einen größeren Einfluß auf die totale Glykolyse hat als die in größerer Zahl vorhandenen Erythrocyten. (Biochem. Journ. **9**. 412—19. Sept. [26/8.] 1915. St. THOMAS' Hospital.) FRANCK.

Leslie Algernon Ivan Maxwell, *Die Beziehungen des Speichels zur gastrischen Verdauung.* Vf. wollte feststellen, ob die *Hydrolyse der Stärke durch Mundspeichel diastase* dazu beiträgt, die Adsorption des Magenpepsins durch die kolloidale Stärke zu verhindern u. so die Verdauung zu beschleunigen. Er fand zunächst, daß die *peptische Verdauung* durch die Ggw. kolloidaler Stärkelsgg. durch Adsorption des Enzyms verzögert wird, und zwar dauert die Verdauung in Ggw. einer 2%igen Stärkelsg. viermal solange. Die Adsorption des Pepsins hört auf, wenn die Hydrolyse der Stärke bis zum Amylodextrin und Erythrodextrin vorgeschritten ist. Un

gekochte Stärke hemmt die Wirksamkeit des Pepsins nicht, was für die Nahrungsverhältnisse bei den Herbivoren interessant ist. Gekochte Mehlspeisen: Reis, Kartoffel, Weizen, Porridge, Maizena, hindern die peptische Verdauung, wenn sie nicht erst der Einw. des Speichels unterworfen werden. Akaziengummi hindert ebenfalls deutlich die peptische Verdauung, wird aber durch den Speichel nicht verändert. Die Verss. bestätigen also die Annahme des Vfs. (Biochem. Journ. **9**. 323—29. Sept. [22/7.] 1915. University of Melbourne.) FRANCK.

Yasuo Ikeda, *Die Wirkungen von Drogen auf die Entzündung des Froschmesenteriums.* Außer Chinin u. Atophan (vgl. Journ. Pharm. Therap. **8**. 101; C. **1916**. I. 803) wurden noch eine Anzahl anderer Substanzen geprüft. Die Ergebnisse waren folgende: 1. Starke Hinderung der Leukocytenwanderung bewirken außer den genannten $HgCl_2$, As_2O_3, *Antipyrin*, *Morphin*, *Chloral*, $CaCl_2$. — 2. Nur leichte Hinderung bewirken *Äthylhydrocuprein* und *Urethan*. — 3. Unwirksam sind *Cinchonin*, *Scopolamin*, *Atropin*, *Strophantin*, *Colchicum*. *Na-Salicylat*, $MgSO_4$. — 4. Synergetische Wrkg., wie mit Chinin und Atophan (l. c.), konnte nicht beobachtet werden bei Kombinationen von Morphin (0,04—0,23 mg) u. Scopolamin (0,0003 mg), Chinin (0,008—0,032 mg) und Urethan (0,015—0,024 mg), Chinin (0,036—0,044 mg) und Äthylhydrocuprein (0,0017—0,0021 mg), Äthylhydrocuprein (0,0015—0,0016 mg) und Na-Salicylat (0,15—0,16 mg). (Journ. Pharm. Therap. **8**. 137—42. März 1916. [7/11. 1915.] Cambridge. Pharmakolog. Lab.) SPIEGEL.

Hugh Mc Guigan, R. W. Keeton und **L. H. Sloan**, *Die segmentweise Wirkung des Strychnins.* MC GUIGAN und BERCHT hatten früher (Journ. Pharm. Therap. **6**. 469) festgestellt, daß die Wrkg. des Strychnins ausgesprochen abschnittsweise vor sich geht. Da die Verss. damals unter Ätheranästhesie ausgeführt waren u. auch mit einer segmentweisen Wrkg. des Ä. gerechnet werden mußte, sind jene an Hunden ohne Anästhesie wiederholt worden. Zu beachten ist, daß die n. Verbreitung motorischer Erregungen zentrifugal verläuft, so daß ein Reiz, der, am Vorderbein vorgenommen, eine allgemeine Körperbewegung hervorruft, vom Hinterbein aus etwa nur einen örtlichen Reflex bedingt. Auf Nichtbeachtung dieser Verbreitungsart beruhen die Angaben, daß Strychnin mehr auf die sensorischen als auf die motorischen Teile des Rückenmarkes wirke. Vff. stellen zunächst fest, daß das Verhältnis durch Strychnin nicht geändert wird, und daß es auch beim anästhesierten Tiere ebenso, wie beim normalen ist, bei diesem aber die Ausbreitung anscheinend bedeutender ist. Bei den Hauptversuchen zeigte sich, daß weder sensorische noch motorische Reizungen in ihrem Endeffekt geändert werden, wenn sie einen strychninisierten Abschnitt des Rückenmarks durchlaufen, außer wenn das zu beeinflussende Neuron diesem Abschnitt entspringt. Auch das Strychnin breitet sich in dem Mark schneller nach abwärts als nach aufwärts aus. Versuche mit Strychnin und *Cocain* lieferten Ergebnisse zugunsten der Auffassung, daß ein Teil der Strychninwrkg. direkter Einw. auf das motorische Neuron zuzuschreiben ist. (Journ. Pharm. Therap. **8**. 143—54. März. [2/2.] Chicago. Northwestern University Medical School. Department of Pharmacology.) SPIEGEL.

David I. Macht, *Über die Pharmakologie des Harnleiters. I. Wirkung von Epinephrin, Ergotoxin und Nicotin.* Um die Wrkg. der Substanzen auf den Ureter für sich zu untersuchen, wurden Längsstreifen und Ringe des Organs von Schweinen und Rindern benutzt. Das ausgeschnittene Organ behält in LOCKEscher Lsg. auf Eis seine Lebensfunktion 3 Tage lang. Die Ringpräparate zeigten sich geeigneter. Wird ein solches in warmer, von O_2 durchströmter, LOCKEscher Lsg. aufgehängt, so entwickelt es von selbst rhythmische Kontraktionen, so daß man die Einw. von

Medikamenten auf Tonus und Peristaltik erforschen kann. Epinephrin steigert die Schnelligkeit der Kontraktionen und den Tonus, in größeren Gaben führt es zu einem Zustande von Tonuskrampf oder Tetanus. Durch vorherige Anwendung von Ergotoxin wird diese Wrkg. des Epinephrins aufgehoben. Nicotin wirkt zunächst erregend, dann lähmend, ein starker Beweis für die Existenz von Ganglionzellen. — Bei einem menschlichen Harnleiter aus einem Falle von Nephrektomie wurden gleiche Ergebnisse erhalten. (Journ. Pharm. Therap. **8**. 155—66. März. [25/2.] Pharmakolog. Lab. der JOHNS HOPKINS-Univ. und Baltimore. JAMES BUCHANAN BRADY Urological Inst.) SPIEGEL.

Medizinische Chemie.

P. Grélot, *Über die gleichzeitige Gegenwart von Pikrinsäure und Pikraminsäure im Harn der Pseudogelbsuchtkranken.* (Vgl. LASAUSSE, S. 156.) Vf. widerspricht der Ansicht von LASAUSSE, daß im Harn der Pseudogelbsuchtkranken neben Pikraminsäure keine freie Pikrinsäure enthalten sei. Beim Nachweis der freien Pikrinsäure sind zwei Punkte zu beachten. Der Harn enthält häufig einen Farbstoff, das Uroerythrin, welcher dem sauren Harn ebenfalls durch Ä. oder Chlf. entzogen wird und sich mit der durch die Pikrinsäure u. Pikraminsäure erzeugten Färbung vermischt. Reinigt man den Harn zuvor durch Bleizucker und entfernt den Überschuß an letzterem durch verd. H_2SO_4, so gehen nur noch Spuren des Uroerythrins in den Ä., bezw. in das Chlf. über, bisweilen zusammen mit Harnindoxyl, welches der Fällung durch Bleizucker entgangen ist. Legt man einen Wollfaden 2 Stunden lang in die äth. oder Chloroformlsg., die sich in einer verschlossenen Flasche befindet, so wird nur die Pikrinsäure von der Wolle fixiert. Letztere nimmt eine lebhaft gelbe Farbe an, die in h. KCN-Lsg. in Rot übergeht. Läßt man die Wolle in der äth. oder Chloroformlsg. an der Luft liegen, bis das Lösungsmittel völlig verdunstet ist, so nimmt sie eine mehr oder weniger intensive braunrote Färbung an, welche durch die Pikraminsäure bewirkt wird. Das Uroerythrin und Harnindoxyl werden durch Waschen mit Seifenwasser entfernt. — Harne, welche Pikrinsäure und Pikraminsäure enthalten, aber frei von Gallenfarbstoffen sind, zeigen einen glänzenderen und wärmeren Farbenton, als echte Gelbsuchtharne, welch letztere beim Schütteln einen grünlichen Schaum bilden. — Von 20 pikrinsäurehaltigen Harnen führten nur zwei gleichzeitig Gallenfarbstoffe. Diese Harne stammten von Kranken, welche eine beträchtliche Menge von Pikrinsäure eingenommen hatten. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **23**. 65—67. März-April.) DÜSTERBEHN.

Fr. Uhlmann, *Serologische Befunde der Granaterschütterungen.* Nach Granaterschütterungen lassen sich im Blute der Betroffenen organspezifische Fermente nachweisen. So wurden stets Nebennieren abbauende Fermente und in vielen Fällen solche für Rückenmark, Hypophyse u. Halsganglien gefunden. Die Ursache dieser Erscheinung ist teils auf mechanische Schädigungen zurückzuführen, teils auf physischen Schock. (Münch. med. Wchschr. **63**. 659—61. 2/5. Stuttgart. Reservelazarett I, Zweiglazarett, Bürgerhospital.) BORINSKI.

E. Emmerich und **Gerhard Wagner**, *Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Typhusinfektion und -immunität.* Kaninchen wurden durch vorherige Impfungen mit mono- oder polyvalentem Impfstoff gegen Infektion mit Typhusbacillen von der Gallenblase aus nicht geschützt, vielmehr zu Dauerausscheidern, in deren Stuhl auch noch nach einem Jahre fast täglich die Bacillen nachgewiesen werden konnten. Sie zeigen auch, ebenso wie ohne Impfung infizierte Tiere, beträchtliche Ab-

schwächung ihres Agglutintiters im Gefolge der Infektion. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **24**. 557—67. 8/6. 1916. [12/9. 1915.] Kiel. Patholog. Inst. d. Städt. Krankenanstalt u. Hygien. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

A. Jaiser, *Studien über Organextrakte.* Es handelt sich um Unters. der Brauchbarkeit von Extrakten für die *Wassermannsche Rk.* Wss. Aufschwemmungen von Organen sind hierfür auch bei feinster Suspension unbrauchbar, können aber ebenso, wie wss. Luesleberextrakte mit unspezifischen Hemmungserscheinungen, in brauchbare alkoh. Extrakte übergeführt werden. Für die Bewertung ist nicht nur die Best. des Titers, sondern auch die des Sensibilitätswertes (durch Verss. mit fallenden Mengen) wichtig. Bei Luesleberextrakten überwiegt der Sensibilitäts-, bei Normalorganextrakten der Titerwert. Sehr brauchbare Extrakte liefert die menschliche Niere. Die Luesleberextrakte sind aber den Normalorganextrakten weit überlegen und für quantitative Auswertung von Seren unersetzlich. Acetonextrakte zeigen unspezifische Hemmungserscheinungen, lassen sich aber auch einigermaßen in brauchbare alkoh. Extrakte überführen. Die Nierenextrakte aus verschiedenen Nieren zeigen untereinander übereinstimmende Wrkg., auch bei pathologischen Veränderungen des Organs. — Als hemmendes Agens kommt nicht nur ein in Ä., sondern auch ein in Ä. l. Anteil in Betracht. Cholesterinzusatz $^1/_{10000}$ bewirkt keine Änderung im Titerwert der Normalorganextrakte, $^1/_{100}$ eine deutliche, während der Sensibilitätswert nicht beeinflußt wird. Auch durch Extraktion der Organe mit Ä. wird nur der Titer-, nicht der Sensibilitätswert betroffen. Glycerinextrakte nach Goss (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **17**. 99; C. **1913**. I. 1450) haben schwächere Wrkg. als wss. oder alkoh. Luesleberextrakte. — Die Best. der vom Antigen absorbierten Komplementmengen liefert mitunter sehr erhebliche Werte; Einstellung der einfachen Amboceptordosis in den Hauptversuch gibt bei Normalextrakten gute Resultate, bei cholesterinisierten brauchbare, bei Luesleberextrakten unbrauchbare. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie **24**. 568 bis 586. 8/6. 1916. [29/9. 1915]. Stuttgart. Serolog. Lab. des Städt. Krankenhauses [Katharinenhospital].) SPIEGEL.

Arnold Holste, *Die kombinierte Digitalistherapie.* Durch eine Reihe von Verss. wurde des Beweis erbracht, daß die Kombination eines Digitalinkörpers mit Suprarenin zu einer energischen Potenzierung der Wrkg. führt. Die Erklärung für das Zustandekommen dieser Wrkg. beruht auf dem Synergismus zwischen den Körpern der Digitalingruppe und dem Suprarenin. Vf. empfiehlt die Kombination eines Herzmittels mit Suprarenin zur intravenösen Anwendung in allen Fällen, wo es sich darum handelt, die erlahmende Herzkraft auf das energischste zu heben. (Dtsch. med. Wchschr. **42**. 748—50. 22/6. Jena. Pharmakolog. Inst. der Univ.) BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

A. Goris, *Herstellung des Catguts.* Vf. beschreibt in großen Zügen die Herst. des Catguts und berichtet sodann über seine Verss. zur Sterilisierung des Prod., wobei verschiedene Sorten von Darmsaiten verwendet wurden, die teilweise durch verschiedene Mikroben, u. a. durch sehr widerstandsfähige Bakterien der Gartenerde, infiziert worden waren. Es wurden folgende Verff. studiert: 1. Sterilisation durch Jod, 2. durch äth. Öle (Wacholderbeerenöl, Eucalyptol), 3. durch Tyndallisierung, 4. durch Erhitzen in wasserfreien Fll., 5. durch Erhitzen in den Dämpfen der wasserfreien Fll. Die Ergebnisse waren folgende. 1. Sterilisation durch Jod. Die Sterilisierung guter Saiten durch Jodlsg. erfordert mindestens 24 Stdn.,

diejenige infizierter Saiten 15—20 Tage. Der Jodgehalt der Lsg. ist weniger wichtig als die Dauer der Einw. der Jodlsg. — 2. **Sterilisation durch ätherische Öle.** Gute Saiten lassen sich durch Einlegen in Eucalyptusöl im Laufe einiger Tage sterilisieren; infizierte Saiten brauchen 15—20 Tage. Wacholderbeerenöl ist weniger wirksam. — 3. **Sterilisation durch den Tyndallprozeß.** Durch Tyndallisierung läßt sich eine gute Saite in 5 Tagen sterilisieren, während für stark infizierte Saiten das Verf. nicht geeignet ist. Bessere Resultate werden erhalten, wenn man eucalyptolhaltigen A. anwendet; es empfiehlt sich nicht, einen verdünnteren A. als 90%igen zu verwenden. — 4. **Sterilisation durch Hitze in wasserfreien Fll.** Durch Erhitzen in wasserfreien Fll. lassen sich gute Saiten innerhalb einer Stunde bei 120°, infizierte Saiten bei 127—134° sterilisieren. Die geeignetste Fl. ist A., hierauf folgen Chlf. und Aceton; Bzl. ist nicht zu empfehlen. — 5. **Sterilisation durch Hitze in den Dämpfen der wasserfreien Fll.** Die Sterilisation in den Dämpfen der wasserfreien Fll. ist derjenigen in den Fll. selbst vorzuziehen. Im übrigen gilt das bei 4. Gesagte. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **23**. 67—81. März-April.) DÜSTERBEHN.

F. Rho, *Über die Unzuträglichkeiten, welche sich aus der Verwendung von Jodtinktur in Kriegszeiten ergeben.* Vf. erörtert zunächst die bekannte Zersetzlichkeit der Jodtinktur und die zur Behebung dieses Übelstandes gemachten Verbesserungsvorschläge und wendet sich sodann gegen die augenblickliche Neigung, die Jodtinktur unrichtig anzuwenden, in erster Linie zu große Dosen von Jodtinktur für die Wundverbände zu benutzen. (Annali di Medicina navale e coloniale **1**; Schweiz. Apoth.-Ztg. **54**. 203—5. 13/4.) DÜSTERBEHN.

J. Jumeau, *Über die Ampferwurzel der Apotheken und einige Rumexarten, welche fähig sind, dieselbe zu liefern.* Die Ampferwurzel der Apotheken besteht aus den Wurzeln u. unterirdischen Teilen des Stammes von Rumex obtusifolius L. und anderen Rumexarten. Als Bestandteile der Droge werden genannt: Tannin, Harz und eine Substanz, welche als Lapathin und Rumicin bezeichnet worden ist. Die vom Vf. an einer Reihe von Rumexarten durchgeführte Unters. ergab, daß die Wrkg. der Droge in der Hauptsache auf der Ggw. von Anthracenglucotannoiden beruht, welche bei der Hydrolyse Tannin, Glucose, Emodin und Chrysophansäure liefern. Außerdem enthält die Droge eine beträchtliche Menge von Fe, welche in der frischen Droge in Form einer organischen Verb. vorhanden ist, wie sie bereits von TARBOURIECH und SAGET im Rumex obtusifolius nachgewiesen worden ist. Untersucht wurden Rumex crispus (1.), R. obtusifolius (2.), R. pulcher (3.), R. conglomeratus (4) und Ampherwurzeln der Apotheken (5). Es wurde folgender Gehalt an Oxymethylanthrachinonen (I.) und Fe (II.) pro 100 g trockner Droge festgestellt:

	1.	2.	3.	4.	5.
I.	4,25	0,80	0,38	1,35	1,80
II.	0,634	0,376	0,640	0,632	0,350.

Lapathin und *Rumicin* sind also keine einheitlichen Verbb. — Die organische Eisenverb. enthält außerdem Phosphor, jedoch ist ihre chemische Konstitution noch nicht aufgeklärt. — Während des Trocknens der Droge wird ein Teil des Tannoglucosids und der organischen Eisenverb. gespalten, wobei das freigewordene Fe in der Oxydstufe erscheint. Die Droge scheint für therapeutische Zwecke, etwa in Form von Pulver, verwendbar zu sein, jedoch empfiehlt es sich, die frische Pflanze vor dem Trocknen zu stabilisieren. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **23**. 99 bis 105. März-April.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Th. Arnd, *Über schädliche Stickstoffumsetzungen in Hochmoorböden als Folge der Wirkungen starker Kalkgaben. II.* (I. s. Landw. Jahrbb. **47**. 371; C. **1915**. I. 701.) Vf. beschäftigte sich mit der Aufgabe, die schädlichen N-Umsetzungen durch Denitrifikation und chemische *Nitrat*zers. im *Boden* nach Möglichkeit zurückzudrängen. Die Unterss. der Denitrifikationsvorgänge in gekalktem Heidehumus und Verss. über die Einw. baktericider Stoffe auf die im gekalkten Heidehumus vor sich gehende N-Entbindung ergaben folgendes: Die N-Umsetzungen in stark gekalktem, salpeterhaltigem Hochmoorboden sind von der Stärke der Bodendurchlüftung abhängig; möglichst weitgehende Bodenlockerung hat Abnahme der N-Verluste zur Folge. Noch in einer Hochmoorbodenschicht von 1 cm und n. Wassergehalt findet N-Entbindung aus Nitraten statt. Weder durch Durchlüftung oder durch Wasserentziehung allein erscheint eine genügende Zurückdrängung der Denitrifikation möglich. Schwermetallsalze ($CuSO_4$, $MnSO_4$, $ZnSO_4$) sind für die Hemmung der Bakterientätigkeit im Boden wegen ihrer Umsetzungen mit den Humussäuren und ihrer Bindung durch Adsorption ungeeignet. Auch Carbolineum ist als Schutzmittel für Salpeter im Moorboden unbrauchbar. Als sehr geeignete Mittel zur biologischen Reinigung des Moorbodens erwiesen sich *Toluol* und CS_2. (Landw. Jahrbb. **49**. 191—213. 25/3. Bakteriol. Lab. Moor-Vers.-Stat. Bremen.) SCHÖNFELD.

R. S. Potter und **R. S. Snyder**, *Löslicher Nichtproteinstickstoff des Bodens.* In Fortsetzung ihrer früheren Arbeiten (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2219 und Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 1049; C. **1916**. I. 76 u. 520) haben Vff. Unterss. über den Grad der Zers. der organischen Stoffe des Bodens angestellt durch Best. der Menge der nach der Ausfällung der Proteine durch ein geeignetes Reagens in Lsg. gebliebenen N-haltigen Verbb. Zu dem Zwecke wurde der N-Gehalt der Alkaliextrakte von Boden ohne oder mit Zusatz N-haltiger Stoffe (Glutaminsäure, Hippursäure, Guanin, Guanidin, Harnstoff, Hypoxanthin, Skatol u. a.) bestimmt und ebenso der N-Gehalt der Filtrate nach dem Ausfällen der Proteine aus diesen Alkaliextrakten mit Trichloressigsäure. Die Verss. ergaben, daß die Alkaliextrakte wahrscheinlich keine bestimmte Gruppe von Verbb. enthalten, und daß die nach der Ausfällung der Proteine erhaltenen Filtrate anscheinend die einfacheren N-haltigen Nichtproteinverbb. enthalten. Die Unters. dieser Filtrate dürfte daher einen Anhalt über den Grad der Zers. der organischen Substanz des Bodens geben. (Journ. of Agric. Research **6**. 61—64. 10/4. Lab. f. Bodenchemie der Vers.-Stat. f. Iowa.) RÜHLE.

F. R. Pember und **Burt L. Hartwell**, *Die Aktivität und Ausnutzbarkeit unlöslichen Stickstoffs in Düngemitteln bestimmt durch chemische und Vegetationsversuche.* Als Stickstoffquellen dienten Blut, Sielschlamm, Ricinuspreßkuchen und Rapsmehl. Sowohl bei Kulturverss., wie bei der chemischen Unters. erwies sich Blutmehl als wirksamster Stickstoffdünger. Zur chemischen Wertbest. empfehlen Vff. die alkalische und neutrale Permanganatmethode. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 246—51. März 1916. [30/7. 1915.] Kingston. R. I. Landwirtschaftl. Vers.-Station f. Rhode Island.) GRIMME.

Heinrich Warnebold, *Zur Kenntnis der Wirkung starker Düngesalzgaben auf die Entwicklung und den Bau der Pflanzen.* Vf. untersuchte den Einfluß höherer Düngesalzgaben (als Düngesalz wurde das WAGNERsche Gemisch PKN verwendet) auf die Entw. und den anatomischen Bau verschiedener Pflanzen (Cucurbita Pepo,

Helianthus annus, Raphanus caudatus, Atriplex hortense, Fagopyrum esculentum Phaseolus vulgaris nanus, Borago officinalis, Datura stramonium, Tropaeolum majus Rumex alpinus usw.). Die Menge der Salze, die nötig war, um die Pflanzen zu einem Stadium der Überdüngung zu bringen, in dem sich schädigende Wrkgg bemerkbar machten, war für die einzelnen Formen sehr verschieden. Der Wasser verbrauch der überdüngten Pflanzen war viel geringer, als der der n. Pflanzen Die starke Düngung hatte im allgemeinen eine hemmende Wrkg. auf das Wachstum der Pflanzen. Näheres über die erzielten Ergebnisse muß im Original nachgelesen werden. (Landw. Jahrbb. **49**. 215—334. 25/3. Nettlingen [Hannover].

SCHÖNFELD.

C. Beger, *Beiträge zur Düngewirkung der Knochenmehlphosphorsäure.* Vf. hat die Düngewrkg. von 3 Knochenmehlsorten der Firma SCHEIDEMANDEL, Berlin, mit der von Thomasmehl und Dicalciumphosphat verglichen. Von den 3 Phosphaten wirkte Thomasmehl am besten, dann kamen Ca-Phosphat, zuletzt die Knochenmehle, unter diesen in erster Linie die Marke „Dreia". (Landw. Vers.-Stat. **88**. 291—304. 20/4. Kgl. Württemberg. Landw. Vers.-Stat. Hohenheim.) SCHÖNFELD.

A. Morgen, C. Beger und **Elsa Ohlmer**, *Ausnutzungsversuche mit verschiedenen Futtermitteln; nebst Erörterungen über die Bestimmung der Verdaulichkeit der Proteins.* (Unter Mitwirkung von **J. Michalowski**.) Fütterungsverss. ergaben folgendes: Die Verdaulichkeit der organischen Substanz und ihrer Hauptbestandteile, der Rohfaser und der N-freien Stoffe, ist in *Steinnußabfällen* eine sehr hohe Auch das Fett wurde gut ausgenutzt, weniger gut wurde das Protein ausgenutzt Zwischen den gemahlenen Abfällen u. den Spänen bestehen hinsichtlich der Ausnutzung keine bedeutenden Unterschiede. Der aus den Verss. mit Hammeln und Schweinen sich ergebende Gehalt an verdaulichen Nährstoffen ist im Original in Tabellen zusammengestellt. Mit *Heumehl* angestellte Verss. ergaben u. a., daß für den Wiederkäuer die Verdaulichkeit der Nährstoffe des Heues durch das Mahlen nicht erhöht wird. Unter n. Verhältnissen ist die Verfütterung größerer Mengen Heu an Schweine nicht zu empfehlen. Die Nährstoffe der Renntierflechte (Cladonia rangiferina) wurden nur in recht geringem Maße verdaut. Der Hauptbestandteil des *Knochenmehles*, das Protein, wurde von Hammeln gut verdaut; noch höher ist die Verdaulichkeit des Fettes. *Blutfuttermehl* stellt ein zur Zufuhr von leichtverdaulichem Eiweiß sehr geeignetes Futtermittel dar. Zum Schluß erörtern Vff. den Wert der verschiedenen Verff. zur Ermittlung der Verdauungskoeffizienten für das Rohprotein u. das Reineiweiß. (Landw. Vers.-Stat. **88**. 243—90. 20/4. Kgl. Württemberg. Landw. Vers.-Stat. Hohenheim.) SCHÖNFELD.

Analytische Chemie.

Horace G. Deming, *Die Anwendung von Diagrammen bei chemischen Berechnungen.* Vf. beweist an zahlreichen Beispielen die Vorzüge der Anwendung von Diagrammen bei chemischen Berechnungen. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 264—72. März 1916 [15/5. 1915.] Los Baños. P. I. Landwirtschaftl. Schule d. Univ. f. die Philippinen.

GRIMME.

G. A. Burrell und **G. G. Oberfell**, *Die Verwendung von Kupferoxyd zur fraktionierten Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenoxyd in Gasgemischen.* Beschreibung eines gasanalytischen App., bestehend aus Alkalipipette, H_2SO_4-Pipette Pyrogallolpipette und Explosionspipette, wo zwischen beide letzteren ein elektrisch heizbares U-Rohr mit Kupferoxyd eingeschaltet ist. Genauere Einrichtung und

Wirkungsweise ergeben sich zwanglos aus der Abbildung des Originals. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 228—31. März 1916. [6/10. 1915.] Pittsburgh. PA. Lab. f. Gasunterss. d. Bureau of Mines.) GRIMME.

J. W. Ames und **C. J. Schollenberger**, *Vergleich der Methoden zur Bestimmung des Kalkbedürfnisses.* Vergleichende Beststt. des Kalkbedürfnisses verschiedener Bodenarten nach den bekannten Methoden von VEITCH, HOPKINS, HUTCHINSON-MC LENNAN, MC INTIRE und der sogen. Vakuummethode. Hierbei gab letztere die höchsten Werte. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 243—46. März 1916. [17/9. 1915.] Wooster. Ohio. Landwirtschaftl. Vers.-Station.) GRIMME.

René Dhommée, *Bestimmung der Alkalinität des Wassers.* Die bisher für die Best. der Alkalinität des W. benutzten Indicatoren, Erythrosin oder Methylorange, sind hierfür nicht sonderlich geeignet, besonders wenn es sich um Wässer von geringer Alkalinität handelt. Als sehr brauchbar haben sich *Resazurin* u. *Lakmoid* erwiesen. Die Resazurinlsg. bereitet man durch Auflösen von 0,10 g des Indicators in einem Gemisch von je 10 ccm $^1/_{10}$-n. NH_3 u. W. und Auffüllen der Lsg. mit W. auf 500 ccm. Zur Neutralisation von 6 Tropfen sind 0,3 ccm $^1/_{50}$-n. H_2SO_4 notwendig und daher bei der Berechnung in Abzug zu bringen. Die Lakmoidlsg. bereitet man durch Lösen von 1 g des Indicators in 500 ccm 95%ig. A.; eine Korrektur für 15 Tropfen der Indicatorlsg. ist hier nicht erforderlich. Das Resazurin ist bei kalkhaltigen, das Lakmoid bei magnesiahaltigen Wässern vorzuziehen. — Vf. schlägt vor, die Alkalinität des W. nicht mehr auf $CaCO_3$ zu berechnen, sondern in alkalimetrischen Graden, d. h. in Milligrammen H_2SO_4 pro l anzugeben. Ein alkalimetrischer Grad von mehr als 300 ist als unzulässig zu betrachten. — Die Beststt. der Alkalinität des Trinkwassers von Versailles ergaben die Tatsache, daß die Alkalinität des W. in der Leitung abnimmt. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **23**. 92—97. März-April.) DÜSTERBEHN.

R. J. Nestell und **E. Anderson**, *Bestimmung von Schwefeldioxyd und -trioxyd in Rauchgasen.* Die Vff. leiten das zu analysierende Rauchgas der Reihe nach durch W. (Auffangen von SO_3), Filter (Entfernen von Schmutz), $Na_2CO_3 + H_2O_2$ (Auffangen von SO_2 und Oxydation zu SO_3). Titrieren der gebildeten H_2SO_4-Lsg. des 1. Gefäßes mit $^1/_{10}$-n. Na_2CO_3 (Indicator Methylorange), der unverbrauchten $^1/_{10}$-n. Na_2CO_3-Lsg. des 2. Gefäßes mit $^1/_{10}$-n. HCl (Indicator Methylorange). Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 258—60. März. [15/1.] Los Angelos. California. Lab. d. Western Precipitation Co.) GRIMME.

Chas. H. Hunt, *Neue Methode zur Bestimmung der citratunlöslichen Phosphorsäure.* Das zu untersuchende Düngemittel wird wie zur Best. der Gesamt-P_2O_5 in üblicher Weise behandelt und die erhaltene Lsg. auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Einen aliquoten Teil mit überschüssigem NH_3 bis zur Ausfällung von weißem Tricalciumphosphat versetzen, filtrieren u. auswaschen. Nd. vom Filter in HNO_3 gel. und P_2O_5 in üblicher Weise bestimmen. Die Verss. des Vfs. ergaben, daß, wie vorauszusehen, der Ausfall der Best. in hohem Maße von dem Ca-Gehalte abhängt, daß je höher der Ca-Gehalt, desto höher auch der Gehalt an citratunl. P_2O_5, und daß zwischen letzterem und dem P_2O_5-Gehalte der NH_3-Fällung ein festes Verhältnis 1 : 1,5 besteht, so daß sich nach vorstehender Methode leicht die citratunl. P_2O_5 bestimmen läßt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 251—53. März 1916. [24/9. 1915.] PULLMAN. Washington. Staatl. Futter- u. Düngemittellab.) GRIMME.

Allan J. Field, *Untersuchung von Chromoxyd.* 0,5 g Chromoxyd, möglichst fein gepulvert, wird im Pt-Tiegel mit 3 g Na-Peroxyd innigst gemischt, der Tiegel in einen größeren Porzellantiegel gesetzt und gelinde bis zum Schmelzen des Inhaltes erhitzt. Schmelze in W. gel. u. 15—20 Minuten kochen, flockig ausfallendes Fe abfiltrieren, neutralisieren mit HCl und auf 250 ccm auffüllen. Aliquoten Teil in 1 l-Kolben nach Zusatz von 10 ccm HCl mit 300 ccm W. verd. u. nach Zusatz von 3 g KJ das ausgeschiedene freie Jod mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. titrieren. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 238—39. März 1916. [13/8. 1915]. Rosebank, Staten Island, New York. Chem. Lab. der G. Siegle Co.) Grimme.

W. R. Schoeller und **A. R. Powell**, *Über die alkalimetrische Bestimmung gewisser zweiwertiger Metalle in Form tertiärer Phosphate, mit besonderer Berücksichtigung der maßanalytischen Bestimmung von Kobalt und Nickel.* Die alkalimetrische Best. ist in einiger Ausdehnung für Metalle, mit Ausnahme der Alkalien u. Erdalkalien, noch nicht verwendet worden. Neuerdings indes ist sie von Miles (Journ. Chem. Soc. London **107**. 988; C. **1915**. II. 807) zur Best. von Pb benutzt worden. Vff. haben die alkalimetrische Best. einiger anderer Metalle (Mg, Zn, Cd, Mn, Co, Ni), die tertiäre Phosphate der allgemeinen Formel $M''NH_4PO_4$ geben und als solche in Form krystallinischer Ndd. ausfallen, an Hand der darüber vorliegenden Literatur durchgearbeitet. Insbesondere gestattet dieses Verf. eine genaue direkte Titration des Co u. eine Trennung von Co u. Ni, deren Hauptvorzug darin liegt, daß es beide Metalle in einer direkter Titration zugängigen Form liefert; nach dem Ausfällen des Co als $Co''NH_4PO_4$ wird ein schwach ammoniakal. Filtrat erhalten, in dem das Ni ohne weiteres nach Moore (Sutton, Volumetric Analysis, 9. Ausgabe, 1904, S. 251) als Cyanid titriert werden kann. Wegen der Einzelheiten der Ergebnisse muß auf das Original verwiesen werden. (The Analyst **41**. 124—31. Mai. [5/4.].) Rühle.

John A. Schaeffer, *Schnellmethode zur Analyse von Rotbleierz und Orangebleierz.* Die Methode basiert auf der anfänglichen Zers. von Rotblei (Pb_3O_4) mit HNO_3 gemäß der Gleichung $Pb_3O_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + H_2O + H_2PbO_3$ und Zers. der gebildeten Bleisäure, resp. PbO_2 mit H_2O_2 im Sinne der Gleichung $PbO_2 + H_2O_2 = PbO + H_2O + O_2$ und Zurücktitrierung des H_2O_2-Überschusses mit $KMnO_4$. Vf. arbeitet wie folgt: 1 g Mineral wird mit 15 ccm HNO_3 (D. 1,2) unter Umrühren bis zum Aufhören der Primärrk. (Verschwinden der roten Färbung) behandelt, alsdann gibt man 10 ccm verd. H_2O_2 (1 Teil 3%ig. H_2O_2 auf 3,5 Teile W.) und rührt bis zur vollständigen Zers. Lsg. auf 250 ccm verd. und sofort mit n. $KMnO_4$-Lsg. (Eisenwert 0,005) titrieren. Blinder Versuch mit einer Mischung der benötigten Mengen HNO_3 u. H_2O_2. Differenz $= H_2O_2$ benötigt zur Zers. von PbO_2. Multiplikation mit 3,058 gibt den Gehalt des Erzes an Pb_3O_4 oder mit 1,067 den Gehalt an PbO_2. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 237 bis 238. März 1916. [4/8. 1915]. Joplin, Missouri. Chem. Lab. der Picher Lead Co.) Grimme.

B. L. Murray, *Elektrolytische Bestimmung von Quecksilber in Quecksilberoleaten.* Als Kathode dient ein metallisches Hg enthaltendes Becherglas von 50—75 ccm Fassungsvermögen, die Anode soll rotierend sein. Ca. 0,7—1,0 g des Oleats werden mit 15—20 ccm 10%ig. HCl u. 15 ccm Toluol in den Kathodenbecher gegeben, der Becher in ein Wassergefäß eingesetzt u. die Elektrolyse mit allmählich auf 3 Amp. und 8 Volt gesteigertem Strom ausgeführt. Dauer der Elektrolyse $^1/_2$ Stde., Umdrehungszahl der Anode 800 in der Minute. Das W. des Gefäßes wird stets ungefähr auf dem Kp. gehalten, droht das Elektrolysengemenge infolge Reaktionswärme überzuschäumen, wird abgekühlt, jedoch nicht unter 60°. Nach Beendigung der Elektrolyse dekantieren mit W., Hg waschen mit A. + Ä., trocknen u. wägen.

urn. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 257. März 1916. [13/9. 1915]. Rahway, N. J. b. von MERCK & Co.) GRIMME.

B. L. Murray, *Elektrolytische Bestimmung von Quecksilber in Quecksilbersalicyen.* 0,3 g Substanz in Hg-Kathodenbecher in 10 ccm Na_2S-Lsg. (D. 1,18) gel., geben von 20 ccm 10%ig. KOH u. elektrolysieren. Stromstärke 1 Amp., 7 Volt, ektrolysendauer $^1/_2$ Stde., Umdrehungszahl der Anode 500 in 1 Minute. Nach endigung der Rk. Hg mit W. alkalifrei waschen, mit A. + Ä. trocknen und gen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 258. März 1916. [13/9. 1915]. Rahy, N. J. Lab. von MERCK & Co.) GRIMME.

B. L. Murray, *Elektrolytische Bestimmung von Wismut in Wismut-β-naphthol.* g Substanz im Porzellantiegel zunächst bis zur Zers. des β-Naphthols gelinde nitzen u. dann bei starker Rotglut 3 Minuten glühen. Tiegel + gelben Inhalt passendes Becherglas einsetzen, 4 ccm HNO_3 (D. 1,4) u. 5 ccm W. zugeben und f dem Dampfbade bis zur Lsg. erhitzen. Lsg. in einen Hg-Kathodenbecher erspülen (Vol. höchstens 20 ccm) und elektrolysieren bei einer Stromstärke von 5 Amp. und 6 Volt, Umdrehung der Anode 1000 in 1 Minute, Elektrolysendauer Minuten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 257—58. März 1916. [13/9. 1915]. hway, N. J. Lab. von MERCK & Co.) GRIMME.

J. Ehrlich, *Methode zur Bestimmung von Alkohol in Gegenwart von Phenol.* ccm der Mischung werden in einer 300 ccm-Flasche nach dem Verdünnen mit viel konz. NaOH versetzt, daß der Phenolgeruch verschwunden ist. Das Gesamtlumen soll 100 ccm nicht überschreiten. Abdestillieren in eine 50 ccm-Vorlage t 1—2 ccm W., auffüllen, in 25 ccm nach dem Verdünnen mit 30 ccm W. das enol durch tropfenweisen Zusatz von Bromwasser als Tribromphenol fällen, -Überschuß mit Thiosulfat beheben und schließlich den Nd. durch Zusatz von nügend starker NaOH in Lsg. bringen. Abermals 50 ccm wie oben abdestillieren d aus der D. den Gehalt an A. bestimmen. Resultat × 2 = % A. (Journ. of d. and Engin. Chem. **8**. 240—41. März 1916. [27/10. 1915.] N. Y. Food and Drug ab. des Bureau of Chemistry.) GRIMME.

J. F. Snell, N. C. Mc Farlane und **G. J. van Zoeren**, *Die Analyse von hornprodukten. VI. Volumetrische Bleisubacetatprüfung für die Reinheit von Ahornrup.* (V. Mitteilung vgl. S. 161.) Als Titrationsflüssigkeit dient Pb-Subacetatlsg., 1,033, welche vor Luft geschützt aufbewahrt wird. Zur Ausführung der Best. ird der Sirup mit W. verd., auf 219° F. erhitzt und h. filtriert. Nach dem Abhlen auf das 10-fache des Originalvolumens verdünnen und 60 ccm Lsg. im 0 ccm-Becherglas bei möglichst konstanter Temp. mit 10 ccm Pb-Lsg. unter beändigem Umrühren in Portionen von 1 ccm versetzen und jedesmal elektrischen iderstand bestimmen mittels Eintauchelektrode. Eintragen der gefundenen Werte ein Diagramm unter Zugrundelegung der verbrauchten ccm. Natürlicher Sirup ll im Diagramm eine einmal gebrochene Gerade geben. Bei 70 Proben unrfälschten Sirups lag die Brechung zwischen 4,8 und 6,6 ccm. Weitere Verss. gaben, daß die Höhe der Temp. ohne Einfluß auf den Ausfall der Best. ist, wenn e nur konstant gehalten wird. Verfälschungen mit Sucrosesirup ergeben unregeläßig verlaufende Kurven. Näheres siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. hem. **8**. 241—43. März 1916. [20/8. 1915.] Province of Quebec. MACDONALD College.) GRIMME.

Herbert S. Walker, *Schnelle pyknometrische Methode zur Bestimmung des Festgewichts" in Rohrzuckerfabrikaten.* Die Beststt. mit der BRIXschen Spindel

schließen große Fehlerquellen in sich. Vf. führt deshalb seine Unterss. mit einem mit Thermometer und seitlicher Capillare versehenen Pyknometer von ca. 100 ccm Fassungsvermögen bei konstanter Temp. aus. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 262—64. März 1916. [13/9. 1915.] Honolulu Hawai. Abt. für Zuckertechnologie.) GRIMME.

Paul Drawe, *Die Ermittlung der Kakaoschalen.* Nach dem neuen Verf. wird das Gewicht der in Kakaopulvern und Schokoladen enthaltenen Schalenteilchen unter Benutzung des Mikroskops bestimmt. Es gelingt dies durch Feststellung der gesamten Oberfläche der im Kakao oder in Schokolade enthaltenen Schalenteilchen und des Gewichtes der Flächeneinheit der Schalen. Die Grundlagen des Verf. und die Vorbereitung der Substanz zur Unters. u. Mk. werden eingehend besprochen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **22**. 150—53. 30/5. [21/5.] Görlitz.) RÜHLE.

S. B. Phillips, *Ein schnelles Verfahren zur Bestimmung von Fett in Pulvern.* Eine gewogene Menge der Substanz, die 1,5—3,5 g Fett enthält, wird mit 100 ccm C_2HCl_3 kurze Zeit geschüttelt. Man entnimmt dann mit einer Pipette, die an ihrer Spitze zum Zwecke der Filtration der Fettlsg. mit Filtrierpapier umwickelt ist, 20 ccm, die man bei 150° verdunstet; es ist ratsam, das Fett dann noch etwa 1 Stde. im Wassertrockenschranke zu trocknen. Da beim Lösen von Fett in Lösungsmitteln eine Volumzunahme erfolgt, ist es nötig, zur Berechnung des gesamten vorhandenen Fettes aus der gewogenen Menge diese mit einem Faktor zu multiplizieren, der sich bei der Best. von Kakaobutter in Kakao oder Schokolade beläuft auf (im Auszuge):

Gewicht des Fettes aus 20 ccm Lsg.	Faktor	Gewicht des Fettes aus 20 ccm Lsg.	Faktor
bei 0,30 g	5,040	bei 0,60 g	5,133
0,40 g	5,085	0,70 g	5,165
0,50 g	5,110		

(The Analyst **41**. 122—23. Mai. [1/3.] Bournville. Unters.-Lab. von CADBURY BROTHERS.) RÜHLE.

Wein-*Untersuchung.* Zusammenfassende Besprechung der hierbei in Anwendung kommenden Verff., der Begriffsbestst. für die verschiedenen Weinarten u. der Anforderungen, die an diese gestellt werden. (Chemical Engineer **21**. Nr. 2; Chem. News **113**. 46—48. 28/1. 51—53. 4/2.) RÜHLE.

Nahum E. Katz, *Samenanalyse.* Zusammenstellung der wichtigsten Formeln zur Berechnung der Ausbeuten aus der chemischen Unters. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 264. März 1916. [30/8. 1915.] Meridian, Mississippi. Chem. Lab. der Eagle Cotton Oil Co.) GRIMME.

Ed. Justin-Mueller, *Untersuchung über das Indoxyl des Harns.* Nach MAILLARD entstehen *Indigotin* u. *Indirubin* durch Polymerisation des im Harn vorgebildeten *Hemiindigotins.* Diese Hypothese wird vom Vf. kritisiert. — Zum *qualitativen Nachweis des Indoxyls im Harn* verfährt Vf. wie folgt. Man gibt etwa 10 ccm Harn in ein Reagensrohr, läßt das gleiche Volumen reiner HCl oder das halbe Volumen reiner H_2SO_4 zufließen, kühlt etwas ab, versetzt mit 2—3 ccm Ä. und schüttelt. Ist der überstehende Ä. nicht gefärbt, so setzt man 2—4 Tropfen 10%ig. H_2O_2 zu, schüttelt von neuem und läßt einen, bei Emulsionsbildung 2—3 Tropfen A. zufließen. Der Zusatz von H_2O_2 hat zu unterbleiben, wenn die charakteristische

Färbung des Ä. bereits durch die S. allein hervorgerufen wird. Bei Ggw. von Jodiden und Abwesenheit von Indoxyl färbt sich der Ä. gelb, bei gleichzeitiger Ggw. von Jodid und Indoxyl grünlich. Etwa vorhandenes Methylenblau wird vom Ä. nicht aufgenommen.

Die *quantitative Bestimmung des Indoxyls im Harn* führt Vf. auf colorimetrischem Wege wie folgt aus. Man reinigt zunächst den Harn, indem man 50 ccm desselben mit 4 ccm Bleiessig u. so viel krystallisiertem Natriumsulfat versetzt, daß ein Gesamtvolumen von 55 ccm erreicht wird, und filtriert. 11 ccm des gereinigten = 10 ccm des ursprünglichen Harns versetzt man mit 10 ccm reiner HCl und, wenn erforderlich (s. o.), mit 2—5 Tropfen 10%ig. H_2O_2, schüttelt durch, kühlt ab, läßt 3—5 ccm Chlf. zufließen, schüttelt durch, zieht die Chloroformschicht ab, wiederholt das Ausschütteln zwei- bis dreimal mit solchen Mengen von Chlf., daß die Gesamtmenge des Chloroformauszuges 9—10 ccm beträgt und füllt eventuell mit Chlf. auf 10 ccm auf. Die Intensität der Färbung dieser Chloroformlsg. wird mit derjenigen von Typlsgg. verglichen, wobei zu beachten ist, daß der Farbenton der ersteren stets etwas mehr ins Violette spielt. Die Stammlsg. bereitet man durch Lösen von 0,89 g getrocknetem Indigocarmin 200—250 ccm sd. W., Versetzen der filtrierten Lsg. mit 1 g Carbolsäure und Auffüllen der Fl. mit W. auf 500 ccm. Diese Lsg. entspricht einer 1‰ig. Indigotinlsg. In der folgenden Tabelle bedeutet I. die Menge Stammlsg., welche mit W. auf 100 ccm aufgefüllt ist, II. den entsprechenden Indoxylgehalt pro l.

I.	5	3,5	3	2,5	2	1,5	1	0,75	0,50	0,25
II.	0,050	0,035	0,030	0,025	0,020	0,015	0,01	0,0075	0,005	0,0025

Das Indigotin wird durch Kondensation von 2 Mol. Indoxyl, das Indirubin durch Oxydation von 1 Mol. Indoxyl zu Isatin und Kondensation des letzteren mit 1 Mol. Indoxyl gebildet. Indigotin u. Indirubin leiten sich also direkt vom Harnindoxyl ab. Die MAILLARDsche Hypothese von der Existenz eines vorgebildeten Indigotins dürfte daher aufzugeben sein, womit auch die Hypothese von der Existenz zweier polymerer Indigotine fällt. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **23**. 85—92. März-April.) DÜSTERBEHN.

Donald K. Strickland, *Laboratoriumsmitteilungen über die Wertbestimmung von Quecksilberverbindungen.* Bericht über die Unters. der verschiedensten pharmazeutischen Quecksilberzubereitungen, enthaltend Kalomel, HgJ_2, $HgCl_2$ und weißes Quecksilberpräcipitat nach den neuesten Methoden der Literatur. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 253—57. März 1916. [7/9. 1915.] Kalamazoo, Michigan. UPJOHN Co.) GRIMME.

Ed. Lasausse, *Durch Einspritzen von Petroleum erzeugtes Geschwür. Nachweis und Charakterisierung des Petroleums im Eiter.* Zur Isolierung des Petroleums schüttelt man den Eiter mit der doppelten Gewichtsmenge reiner Natronlauge, verdünnt mit 10 Tln. W. und unterwirft die Fl. der Dest., bis keine Öltröpfchen mehr übergehen. Das Destillat behandelt man nacheinander mit Chromsäuregemisch u. $KMnO_4$ und unterwirft es schließlich in alkal. Rk. der Wasserdampfdest. Das auf diese Weise isolierte und gereinigte Petroleum wird in üblicher Weise, z. B. durch seine Brennbarkeit, durch seine Färbung mit Sudan III. und durch sein Verhalten gegenüber chemischen Reagenzien, identifiziert. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **23**. 82—84. März-April.) DÜSTERBEHN.

Patente.

Kl. 2c. Nr. 292893 vom 25/4. 1913. [30/6. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 290738; C. **1916**. I. 643.)

Theodor Schlüter, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Chlorcalcium enthaltenden Backmehlen u. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß man für die stark chlorcalciumhaltige Mehlmischung Malzmehl, Maltose, Fruchtzucker, Diastase enthaltende Getreidemehle oder Mehle aus Zucker u. phosphorsaure Salze enthaltende Früchte o. dgl. verwendet, bezw. der Mischung zusetzt.

Kl. 6a. Nr. 292869 vom 13/5. 1914. [1/7. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 283532; C. **1915**. I. 924.)

Oskar Schulze, Eisleben, *Verfahren zur Gewinnung von sauerstoffreichem Wasser für Mälzereizwecke u. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß Dampf u. dgl., Dunst oder W. im Gemenge mit atmosphärischer Luft durch ein mit körnigem Stoff gefülltes Filter von unten nach oben durchgeleitet wird, während ihm durch das Filter W. entgegenströmt.

Kl. 10c. Nr. 292845 vom 5/6. 1914. [4/7. 1916].

Karl Heine, Berlin-Wilmersdorf, *Haldenverfahren und -einrichtung zur künstlichen Inkohlung und Entwässerung von Torf und Braunkohle*, dadurch gekennzeichnet, daß frisch geförderter und bis etwa 60% Wassergehalt entwässerter Torf oder grubenfeuchte Braunkohle von etwa 55% Wassergehalt in Halden geschüttet und mit ozonisierter Luft in einen kohlenstoffreicheren Brennstoff übergeführt und zugleich getrocknet wird.

Kl. 12g. Nr. 292894 vom 3/12. 1913. [29/6. 1916].
(Die Priorität der niederl. Anm. vom 8/11. 1913 ist beansprucht.)

Bernhard Willem van Eldik Thieme und **Adolph Carl Geitel**, Gouda, Niederlande, *Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, besonders zur Hydrierung ungesättigter, organischer Verbindungen*, dadurch gekennzeichnet, daß Nickelnitrat oder das Nitrat eines anderen Metalles mit einem organischen Salz des Nickels oder eines anderen Metalles erhitzt wird. Die Lsg. von glycerinsaurem Nickel wird z. B. mit Nickelnitrat u. Bimsstein oder Ton versetzt, zur Trockne verdampft und die M. durch Erhitzen unter Luftabschluß zers. Je nach den Mengenverhältnissen erhält man einen Katalysator, der Metalloxyd für sich oder ein Gemisch von fein verteiltem Metall mit Metalloxyd enthält.

Kl. 12o. Nr. 292817 vom 26/2. 1915. [27/6. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kohlenhydratphosphorsäureestern* aus gärungsfähigem Material und anorganischen Phosphaten unter dem Einfluß der Hefefermente, dadurch gekennzeichnet, daß man nach vollendeter Phosphatbindung die Fermenttätigkeit durch Zusatz von Gerbsäure unterbricht. Es wird hierdurch das die Esterphosphorsäuren spaltende Ferment (vgl. C. **1908**. II. 1279 u. **1910**. II. 1076) unschädlich gemacht. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von esterphosphorsaurem Salz aus *Rohrzucker* und *Dinatriumphosphat*; die erhaltene Lsg. liefert mit Chlorcalciumlsg. und A. das entsprechende Calciumsalz.

Kl. 12o. Nr. 292818 vom 15/1. 1914. [29/6. 1916.]

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Acetaldehyd aus Acetylen.* Bei der Darst. des *Acetaldehyds* aus

Acetylen mittels quecksilberhaltiger Lsgg. wird das Quecksilber infolge von Nebenreaktionen allmählich aus der Lsg. in metallischer Form abgeschieden. Infolgedessen nimmt die Acetylenabsorption, bezw. Aldehydbildung mit fortschreitender Abscheidung des Metalls ab und kommt schließlich, wenn nicht frisches Quecksilbersalz, bezw. Quecksilberoxyd zugegeben wird, völlig zum Stillstand. Dies läßt sich dadurch vermeiden, daß man der Reaktionsfl. von Anfang an oder während des Prozesses solche Oxydationsmittel zusetzt, welche einerseits der Quecksilberabscheidung entgegenwirken, andererseits weder das Acetylen, noch die intermediär gebildeten Acetylenquecksilberverbb., noch den Aldehyd unter den gewählten Arbeitsbedingungen in erheblichem Maß zu oxydieren vermögen. Solche Oxydationsmittel sind z. B. Ferrisalze, Manganisalze, bezw. Mangansesquioxyd, Manganoxyduloxyd, Braunstein.

Kl. 12o. Nr. 292865 vom 4/6. 1912. [1/7. 1916].

Royal Baking Powder Company, New York, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Dioxybernsteinsäure* durch Reduktion von *Glyoxylsäure*, bezw. Glyoxylaten, dadurch gekennzeichnet, daß man diese in neutraler oder alkal. Lsg. der kathodischen Einw. des elektrischen Stromes, zweckmäßig unter Rühren, unterwirft.

Kl. 12o. Nr. 292866 vom 4/6. 1912. [1/7. 1916].

Royal Baking Powder Company, New York, V. St. A., *Verfahren zur Darstellung von Glyoxylsäure aus Oxalsäure*, dadurch gekennzeichnet, daß man eine verd. *Oxalsäurelsg.* bei Ggw. freier Mineralsäure bei Tempp. unter 20° mit zweckmäßig durch Elektrolyse erhaltenem Alkali- oder Erdalkaliamalgam reduziert.

Kl. 12o. Nr. 292959 vom 6/1. 1915. [29/6. 1916].

Harburger Chemische Werke Schön & Co., Harburg a/Elbe, *Verfahren zur Gewinnung konzentrierter Essigsäure aus wässeriger Essigsäure*, dadurch gekennzeichnet, daß durch Zusatz hinreichender Mengen von Kaliumacetat zu der wss. *Essigsäure* in der Kälte sich ausscheidende Doppelverbb. von Kaliumacetat und Essigsäure gebildet werden, die von der Lauge abgetrennt und dann der Dest. unterworfen werden.

Kl. 12o. Nr. 292960 vom 11/5. 1912. [6/7. 1916].

Westdeutsche Bleifarbenwerke Kalkow G. m. b. H., Offenbach a/M., *Verfahren zur Herstellung der Bleisalze von Essigsäure* aus Blei, Essigsäure (oder Bleiacetat) und Luft unter Druck, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Reaktionsbehälter eine verhältnismäßig niedrige Flüssigkeitsschicht durch die von unten einströmende Druckluft durch die M. hochgeführt wird und dann diese berieselt.

Kl. 12o. Nr. 293011 vom 28/3. 1913. [5/7. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Essigsäure aus Acetylen durch Elektrolyse*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Acetylen* unter Verwendung eines quecksilberhaltigen sauren Elektrolyten der anodischen Oxydation unterwirft. Es gelingt so, Acetylen in größeren Mengen und mit nahezu völliger Strom- und Materialausnutzung in *Essigsäure* überzuführen.

Kl. 12q. Nr. 293040 vom 25/12. 1914. [7/7. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung unsymmetrischer aromatischer Arsenoverbindungen*, darin bestehend, daß man zwei *Arsenoverbb.*, von denen mindestens die eine eine *salzbildende Atomgruppe*,

wie die *Oxy-*, *Amino-* oder *Glycin*gruppe, enthält, in Lsg., zweckmäßig unter gelindem Erwärmen zusammenbringt. — *Chlorhydrat* der *Verb.* aus *3,3-Diamino-4,4-dioxyarsenobenzol* u. *Hexaaminoarsenobenzol* durch Erhitzen der *salzsauren Salze der Komponenten* in wss. Lsg. auf ca. 80° und Eintragen der Lsg. in Eg. erhalten, bildet gelblichweiße Flocken, ll. in verd. Salzsäure, zum Unterschied vom *Hexaaminoarsenobenzol* in Natronlauge und vom *Diaminodioxyarsenobenzol* in Natriumcarbonat l. — In analoger Weise gewinnt man das *Chlorhydrat* der *Verb.* aus *Hexaaminoarsenobenzol* und *N,N-Bismethylhexaminoarsenobenzol*, ll. in W., gibt mit Natriumbicarbonat eine beständige *Carbaminsäure*, wodurch es sich vom *Hexaaminoarsenobenzol* unterscheidet.

Kl. 12r. Nr. 292992 vom 23/5. 1915. [5/7. 1916].

Alfred Leinveber, Chemnitz, *Verfahren der Destillation von Teer und ähnlichen Stoffen* durch Zerstäubung und Verdampfung nach Erhitzung des Rohmaterials beim Durchströmen von Rohrsystemen unter hohem Drucke, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohmaterial des gesamten Verfahrens oder einer Verfahrensstufe vor der Einführung in das Rohrsystem mit einer entsprechenden Menge von leichter flüchtigen KW-stoffen gemischt, beziehentlich in Lsg. gebracht wird.

Kl. 22b. Nr. 292848 vom 23/4. 1915. [27/6. 1916].

Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Acridinreihe*, darin bestehend, daß man Formylderivate von m-Diaminen der Benzolreihe mit Salzen N-monoalkylierter oder unsymmetrisch N-dialkylierter m-Diamine der Benzolreihe verschmilzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von *4-Formylamino-2-amino-1-methylbenzol* mit den Chlorhydraten von *3-Aminodimethylanilin*, *4-Amino-2-dimethylamino-1-methylbenzol* und *4-Amino-2-methylamino-1-methylbenzol*, von *Diformyl-m-toluylendiamin* mit salzsaurem *3-Aminodimethylanilin*, von *Monoformyl-m-phenylendiamin* mit salzsaurem *4-Amino-2-äthylamino-1-methylbenzol*, von *Diformyl-m-phenylendiamin* mit salzsaurem *4-Amino-2-äthylamino-1-methylbenzol* und von *4-Chlor-1-amino-3-formylaminobenzol* mit salzsaurem *3-Aminodimethylanilin*.

Kl. 22g. Nr. 292840 vom 7/1. 1915. [27/6. 1916].

Moctall-G. m. b. H., Berlin, *Prägefolie und Verfahren zu deren Herstellung* Die Prägefolie besteht aus einem wasserl. Träger (Leimschicht), einer aus Wachs oder wachsähnlichen Stoffen zusammengesetzten Isolierschicht und der auf dieser liegenden und von ihr gebundenen Schicht aus Metallstaub oder Blattmetall.

Kl. 39b. Nr. 292951 vom 12/10. 1912. [1/7. 1916].

E. J. Du Pont de Nemours Powder Co., Wilmington, Delaware, V. St. A. *Verfahren zur Herstellung celluloidartiger Massen aus nitrierten Cellulosen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Salpetersäureester der Cellulose mit *Aldol*, gegebenenfalls unter Zusatz von Campher und flüchtigen Lösungsmitteln, in der für die Herst. von Celluloid gebräuchlichen Weise verarbeitet.

Kl. 82a. Nr. 292918 vom 21/4. 1915. [30/6. 1916].

Heinrich Mottek, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zum Trocknen von Kartoffeln, Rüben usw.* unter Anwendung von Kalk und ähnlichen, Feuchtigkeit aufsaugenden Stoffen. Das Kartoffel-Kalkgemisch wird unter Zusatz von W. in einen geschlossenen Behälter, ihn völlig füllend, eingeschlossen.

Schluß der Redaktion: den 24. Juli 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band II. **Nr. 7.** **16. August.**

Anorganische Chemie.

A. Gutbier, *Chemie der Verbindungen höherer Ordnung im Jahre 1915.* Zusammenfassung der neuesten Forschungsergebnisse. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 161—66. 18/4. [21/1.].) JUNG.

Georges Lemoine, *Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds im heterogenen Medium.* Erster Teil: *Allgemeine Betrachtungen; Versuche mit Quecksilber.* Da es sich um eine Oberflächenwrkg. handelt, so kommt es mehr auf die absolute Menge des entwickelten O_2 an, als auf den Prozentsatz von zers. H_2O_2. Wenn nun die Rk. hiernach in erster Linie an der Grenzfläche des Katalysators auftritt, so zieht doch die Diffusion u. besonders die Durchrührung der Fl. durch die sich entwickelnden Gasblasen weitere Schichten der Fl. in den Vorgang der Zers. hinein. Die innige Berührung der einzelnen Partikel des Katalysators verkleinert die wirksame Oberfläche in unkontrollierbarer Weise u. erschwert dadurch die theoretische Deutung der Verss. Bei Verwendung von Hg als Katalysator bildet sich intermediär HgO. Dabei tritt die bekannte rhythmische Zers. des H_2O_2 ein. Besondere Verss. mit der gleichen Oberfläche des Katalysators, aber verschiedenem Fl.-Volumen, bezw. verschiedener Schichtdicke zeigen, daß es sich weder um eine reine Oberflächen-, noch um eine reine Volumrk. handelt, sondern daß die oben angegebenen Umstände eine Kombination beider Rk.-Typen bewirken. Die Rk. ist bis auf die Störungen, die sich in der rhythmischen Zers. bemerklich machen, monomolekular. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 580—87. 17/4.) BYK.

Georges Lemoine, *Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds im heterogenen Medium.* Zweiter Teil: *Versuche mit Platin.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei Ggw. von Pt verläuft die Katalyse von H_2O_2 regelmäßig. Ihre Geschwindigkeit wächst mit dem Gewicht des Katalysators und mit dem Grade der Verteilung des Platinmohrs. Mit der Menge des H_2O_2 wächst zwar das Volumen des entwickelten Gases, aber nicht unbegrenzt. Hiernach tritt die Katalyse nicht mehr in einer gewissen Entfernung vom Pt ein. Pt-Schwarz wirkt bei gleichem Grade der Verteilung erheblich energischer als Pt-Mohr. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 657—63. 1/5.) BYK.

Georges Lemoine, *Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds im heterogenen Medium.* Dritter Teil: *Versuche mit Oxyden.* (Vgl. vorst. Ref.) Eisenoxyd, das mit NH_3 gefällt u. bei 180° getrocknet ist, wirkt außerordentlich stark katalytisch, u. zwar in der Kälte mehr als in der Wärme. Bei Rotglut calciniert, zeigt das Oxyd eine geringere Wrkg. Noch geringer, wenn auch immerhin beträchtlich, ist die Wrkg. des Oxyds in Form von Colcothar. Die Katalyse nimmt mit dem Gewicht des Katalysators zu, ohne ihm aber proportional zu sein. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Formel $\frac{y}{p} = K\left(1 - \frac{y}{p}\right)^n \cdot dt$ gegeben, wobei p das Gewicht

des H_2O_2 in 1 g Fl. zu Beginn der Zeit, y das im Lauf der Zeit t zers. Gewicht n u. K zwei Konstanten bedeuten. Für Colcothar wird $n = 1$. Al_2O_3 wirkt als negativer Katalysator. Ceroxyd ist ein guter Katalysator, wohl wegen seiner großen Feinheit des Korns. Bei SiO_2 nimmt die Katalyse rasch mit der Menge des Katalysators zu. Die Wrkg. von Thoroxyd ist geringfügig. Die B. von Peroxyden der erwähnten Metalloxyde ließ sich nicht nachweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 702—8. 8/5.) Byk.

Georges Lemoine, *Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds im heterogenen Medium.* Vierter Teil: *Versuche mit Kohle; Schlußfolgerungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Cocosnußkohle und Holzkohle geben in der Geschwindigkeitsformel den Koeffizienten $n = 2$. Der katalytische Effekt wächst mit der Menge des Katalysators, ohne ihr aber proportional zu sein. Er ist bei der Cocosnußkohle am stärksten. Hg und Pt wirken als Katalysatoren mit Hilfe von Zwischenverbb., Kohle dagegen physikalisch durch Kondensation des O_2 an ihrer Oberfläche. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 725—31. 15/5.) Byk.

P. A. W. Self, *Die Einwirkung von Chlor auf Natriumthiosulfat.* Den besten Schutz gegen die Wrkg. des Chlorgases im Kriege bietet nach den Beobachtungen des Vfs. eine Lsg. von 60 g krystallisierter Soda, 52 g krystallisiertem Natriumthiosulfat und 100 g W. Um den Respirator ständig feucht zu erhalten, empfiehlt es sich, der Fl. eine beträchtliche Menge von Glycerin zuzusetzen. (Pharmaceutical Journ. **95**. [4] **41**. 133—34. 31/7. 1915.) Düsterbehn.

Percy Cyril Lesley Thorne, *Herstellung und Eigenschaften des kolloidalen Kohlenstoffs.* Bei der Einw. wasserentziehender Mittel, besonders konz. H_2SO_4, auf Zucker, entsteht zwar etwas kolloidale Kohle, doch werden ihre Eigenschaften durch andere Zers.-Prodd. verdeckt (vgl. Sabbatani, Kolloid-Zeitschrift **14**. 29; C. **1914**. I. 2033). Wird ein elektrischer Strom (0,4—4,0 Ampère, 200 Volt) unter Benutzung von C-Elektroden durch verd. NaOH geleitet, so färbt sich die Fl. dunkel, das filtrierte u. verd. Sol ist lange beständig. Die größte Dispersion tritt ein, wenn die positive Elektrode, von der fast das ganze Sol stammt, gerade die Oberfläche der Fl. berührt. Eine Lsg. von 2—3 g NaOH im Liter eignet sich am besten zur Darst. des Sols; verdünntere Lsgg. lassen keinen genügend starken Strom durch, bei größeren Konzentrationen wird das Sol gefällt. Die Beständigkeit des Sols wird erhöht, wenn man es gleich nach der B. verdünnt. Wird das Alkali durch Dialyse ganz entfernt, so fällt das Sol vollständig aus, doch kann es durch schwach alkal. W. zum Teil wieder suspendiert werden. Das Sol zeigt einen deutlichen Tyndallkegel; es ist in sehr dünnen Schichten braun, in dickeren schwarz. Unter dem Mikroskop sind keine, mit dem Ultramikroskop aber zahlreiche Teilchen in lebhafter Bewegung zu sehen. Die Teilchen sind stets negativ geladen. Das Sol ist sehr empfindlich gegen Elektrolyte; für $BaCl_2$ liegt die untere Grenze für die Ausfällung bei 0,078 g auf 1 l Sol; das entstehende Koagulum ist schwarz und wird durch langes Waschen mit dest. W. nur zum Teil wieder verteilt. Beim Waschen mit verd. HCl erhält man zunächst eine gelbe, anscheinend nicht kolloide Lsg.; der bis zum Verschwinden der gelben Farbe ausgewaschene Nd. gab bei der Verbrennung folgende Daten: 66,61% C, 1,99% H und 15,25% Rückstand (SiO_2); der Rest, 16,15%, dürfte O sein, der wahrscheinlich als fest zurückgehaltenes W. vorliegt. Bei der Zerstäubung der Elektroden tritt eine sehr erhebliche Oxydation unter B. organischer Verbb. ein, deren Anwesenheit für die Beständigkeit des Sols notwendig zu sein scheint. Außer den organischen Stoffe ist aber noch ein besonderer Zustand der zu suspendierenden Kohle wichtig; den

während fein gepulverter Achesongraphit in Ggw. von Gerbsäure sofort ein violettes Sol gibt, konnte mit HCl gewaschene Tierkohle, obwohl sie organische Stoffe enthält, durch W., Alkali oder Gerbsäure nicht in Sol verwandelt werden. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 202—9. März 1916. [13/12. 1915.] Aldgate. Jewry Street. The Sir JOHN CASS Techn. Inst.) FRANZ.

W. S. Chase, *Die Lösung der Oxyde der Cergruppe durch gewisse Säuren.* Systematische Unterss. ergaben, daß die Oxyde der Cergruppe in HCl, HNO_3 und H_2SO_4 l. sind, wogegen Essigsäure kaum als Lösungsmittel in Betracht kommt. Zusatz von H_2O_2 zu den genannten anorganischen SS. begünstigt die Löslichkeit sehr. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 239—40. März 1916. [13/9. 1915]. Cleveland, Ohio. Analyt. Lab. d. National Carbon Co.) GRIMME.

W. F. Hillebrand und **J. A. Scherrer**, *Gewinnung von Gallium aus Zinkerz in den Vereinigten Staaten.* Beschreibung des Metalls u. seiner Eigenschaften unter Angabe der wichtigsten Fundstätten. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 225. März. [5/2.] Washington, D. C. Bureau of Standards.) GRIMME.

Wilhelm Frey, *Potentialmessungen im elektrischen Nickellichtbogen.* Es wurden die von HAGENBACH u. VEILLON (Physikal. Ztschr. **11**. 833; C. **1910**. II. 1276) beim Cu u. Fe gefundenen Bogenformen am Ni-Bogen bestätigt und, soweit erhältlich, in Luft und N_2 an Hand photographischer Aufnahmen beschrieben. Es wurden die Charakteristiken der Bogenformen zwischen Ni-Elektroden in N_2 gemessen und dabei festgestellt, daß sie der AYRTONschen Gleichung nicht genügen. Der Einfluß des Gasdrucks auf die Bogenspannung ist sehr gering. Durch Sondenmessungen wurde festgestellt, daß Anoden- u. Kathodenfall mit steigender Stromstärke etwas sinken, und zwar der Kathodenfall etwas mehr als der Anodenfall. Der Kathodenfall ist unabhängig von der Bogenlänge; hingegen nimmt der Anodenfall mit der Bogenlänge zu. Der Potentialgradient längs der Gassäule des Bogens ist nicht konstant, sondern in der Nähe der Kathode etwas größer als in Anodennähe. (Ann. d. Physik [4] **49**. 937—65. 23/5. [29/2.] Basel. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

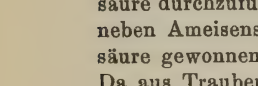
Organische Chemie.

P. N. Evans, *Siedepunkt und Kondensierungspunkt von Alkohol-Wassergemischen.* Der Kp. von Alkohol-Wassergemischen liegt je nach dem Mischungsverhältnis zwischen 78 u. 100°. Vf. hat von zahlreichen Mischungen den Kp. und den Kondensierungspunkt des Dampfes bestimmt u. die erhaltenen Werte graphisch und tabellarisch zusammengestellt. Aus den Tabellen läßt sich unter Berücksichtigung des Barometerstandes annähernd die Zus. eines Gemisches unbekannter Konzentration bestimmen. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 260—62. März 1916. [22/12. 1915]. Lafayette, Indiana. PURDUE-Univ.) GRIMME.

Jitendra Nath Rakshit, *Zersetzungen des Natriumdiacetamids und Kaliumacetamids.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **103**. 1559; C. **1913**. II. 1659.) Aus Natriumäthylat u. Acetamid in A. kann Natriumacetamid nicht dargestellt werden, da Natriumacetat und NH_3 entstehen, wobei das zur Hydrolyse erforderliche W. dem A. unter B. von Ä. entzogen wird. Aus einer Lsg. von *Natriumdiacetamid* in wenig A. kann der gel. Stoff durch Eindunsten über H_2SO_4 zurückgewonnen werden; bei Zusatz von alkoh. $AgNO_3$ entsteht ein blaßoranger Nd., der sich im

Überschuß von Natriumdiacetamid wieder auflöst; mehr $AgNO_3$ erzeugt einen braunen Nd., der schnell schwarz wird. Beim Stehen einer Lsg. von Natriumdiacetamid in wenig W. über H_2SO_4 entwickelt sich NH_3, während Natriumacetat und Diacetamid zurückbleiben. Durch Hitze wird Natriumdiacetamid nach der Gleichung: $2C_4H_6O_2NNa = Na_2CO_3 + 2CH_3 \cdot CN + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ zers., so daß man annehmen kann, daß es die Formel $CH_3 \cdot CO \cdot N : C(ONa) \cdot CH_3$ hat oder vor der Zers. annimmt. *Kaliumacetamid* zerfällt in der Hitze nach: $CH_3 \cdot CO \cdot NHK = KOH + CH_3 \cdot CN$, doch treten Nebenrkk. ein, da auch KCN, NH_3, ein in W. unl. Öl und ein in SS. unl. Gas entstehen. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 180—84. März 1916. [30/9. 1915.] Calcutta. Presidency College Chem. Lab.) FRANZ.

Robert Behrend, *Über die Konfiguration der Muconsäure. Synthese der Schleimsäure.* Vorläufige Mitteilung. Es wurde unternommen, durch Oxydation die Konfiguration der Muconsäure zu ermitteln u. zugleich eine Synthese der Schleimsäure durchzuführen. Bei *Oxydation von Muconsäure* mit Kaliumpermanganat wurden neben Ameisensäure, Oxalsäure und Traubensäure auch geringe Mengen Schleimsäure gewonnen; Mesoweinsäure war unter den Oxydationsprodd. nicht vorhanden. Da aus Traubensäure aber keine Mesoweinsäure entsteht, muß die Konfiguration der beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffgruppen analog derjenigen der Fumarsäure sein. Der Muconsäure kommt mithin die nebenstehende Konfigurationsformel



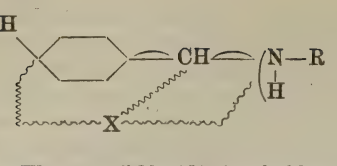
zu. Damit steht auch die *Bildung von Schleimsäure* im Einklang; die gleichzeitig zu erwartende Entstehung von racemischer Idozuckersäure konnte beim Verlauf der Oxydation von Muconsäure nach K. A. HOFMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1667; C. **1913**. II. 231) wahrscheinlich gemacht werden, wobei zugleich reichliche Mengen von Schleimsäure erhalten wurden. Die beschriebene Darst. der Schleimsäure stellt einen Weg zur vollständigen Synthese der Zucker der Galaktosegruppe dar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 999—1003. 20/5. [4/4.] Hannover. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) FÖRSTER.

S. Nametkin und **O. Morosowa**, *Über die Isomerisation von Cyclopentylcarbinol beim Übergang in Halogenderivate.* Die Verss. über die Isomerisation von *Cyclopentylcarbinol* beim Übergang in Halogenderivate (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 1611; C. **1912**. I. 1702) wurden fortgesetzt. Untersuchungsmethode: Cyclopentylcarbinol wurde in das entsprechende Halogenderivat übergeführt. Letzteres wurde in eine Organomagnesiumverb. umgewandelt u. in den Alkohol zurückverwandelt. Der A. wurde mit HNO_3 (1,2) oxydiert, und die Oxydationsprodd. wurden auf den Adipinsäuregehalt untersucht. — *Cyclopentylcarbinol*, $Kp._{751}$ 161,5 bis 162°, $D.^{20}_4$ 0,9275, n^{20} = 1,4579, Mol.-Refr. 29,44 (ber. 29,23). Liefert nach 6-stdg. Erhitzen im Einschmelzrohr mit gesättigter wss. HCl ein *Chlorid* vom $Kp._{39}$ 54—60°. Der aus dem Chlorid nach GRIGNARD dargestellte *Alkohol* hatte folgende Konstanten: $Kp._{745}$ 158,5—164°, $D.^{20}_4$ 0,9373, n^{20} = 1,4620, Mol.-Refr. 29,37. 3 g des A. lieferten bei der Oxydation 1,1 g *Adipinsäure*. — Das in derselben Weise aus Cyclopentylcarbinol dargestellte *Bromid* ($Kp._{88}$ 88—95°) lieferte einen Alkohol vom $Kp._{748}$ 156—165°, $D.^{20}_4$ 0,9390, n^{20} = 1,4631, Mol.-Refr. 29,37. 3 g A. lieferten 1,3 g Adipinsäure. — Das mittels HJ dargestellte Jodid siedet bei 71,5—75° (11 mm). Der aus dem Jodid dargestellte Alkohol hatte folgende Konstanten: $Kp._{754}$ 160—164°, $D.^{20}_4$ 0,9349, n^{20} = 1,4631, Mol.-Refr. 29,28. — *Phenylurethan* F. 92—93°. 3 g A. ergaben 1 g Adipinsäure. Das mittels J u. rotem P aus Cyclopentylcarbinol erhaltene *Jodid* hat den $Kp._{15}$ ca. 72°. $Kp._{745}$ des aus diesem Jodid dargestellten Alkohols: 162—163,5°, $D.^{20}_4$ 0,9311, n^{20} = 1,4614, Mol.-Refr. 29,52. 3 g des A. lieferten 0,6 g Adipinsäure. Bei Einw. von HBr in Essigsäure auf Cyclopentylcarbinol erhält man

ein *Bromid* vom $Kp._{39}$ 75—77°. Der aus dem Bromid dargestellte Alkohol hatte folgende Konstanten: $Kp._{749}$ 160—163°, $D.^{20}_4$ 0,9284, n^{20} = 1,4569, Mol.-Refr. 29,36. — *Phenylurethan*, F. 103—104°. 1 g des A. lieferte 0,1 g einer bei 149—160° schm. S. — Sämtliche untersuchten SS. (HCl, HBr und HJ) rufen also in wss. Lsg. eine teilweise Isomerisation von Cyclopentylcarbinol zum *Cyclohexan*derivat hervor, und zwar bereits bei 100—105°. Der Isomerisationsgrad erreicht ca. 50% und ist von der Natur des Halogenwasserstoffs nur wenig abhängig. In geringerem Grade findet Isomerisation statt bei Einw. von J und rotem P auf Cyclopentylcarbinol. Am wenigsten isomerisierend wirkte HBr in Essigsäurelsg. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1607—10. 8/11. 1915. Höhere Frauenkurse. Moskau.) SCHÖNFELD.

C. Dauzère, *Über die Bildung eines Zellgewebes während der Krystallisation.* (Vgl. S. 86 u. CARTAUD, C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1327; C. **1901**. II. 88.) Vf. hat eine mit dem von CARTAUD bei der metallographischen Unters. der Oberfläche gewisser rasch erstarrter Metalle beobachteten Zellgewebe anscheinend identische Struktur an gewissen durchscheinenden, anorganischen u. organischen Krystallen (*Na-Nitrat* und *Phenyloxyd*) aufgefunden. Die B. dieser Zellgewebe dürfte auf die gleiche Weise vor sich gehen. In beiden Fällen sind die Zellen die Ablagerungsstellen kleiner Krystalle, welche unabhängig voneinander sind, aber im allgemeinen parallele Krystallachsen besitzen. Die Zellen sind im Augenblick der Zustandsänderung durch die Arbeit der Krystallisationswellen gebildet worden, d. h., nach Ansicht von CARTAUD, durch eine Bewegung der Fl. in Berührung mit dem Krystall. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 597—99. [17/4.*].) DÜSTERBEHN.

W. Ismailski, *Über die Beziehung zwischen Absorption und Konstitution. II. Chromoisomerie und Chromotropie bei Säureadditionsprodukten der Aldamine.* (I. siehe Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 63; C. **1916**. I. 704.) Auf Grund der Analogie zwischen den Cycloammonium- u. Cyclooxoniumsalzen u. den Carboniumsalzen konnte erwartet werden, daß auch die einfachsten *Azomethiniumverbb.* in chromoisomeren und chromotropen Formen auftreten können. Verss. haben diese Annahme bestätigt. Die Annahme von DECKER, daß nur solche „*Ammonium*"-*salze* in verschieden gefärbten Formen auftreten können, deren N dem Ringe angehört, ist also nicht zutreffend (vgl. DECKER, Journ. f. prakt. Ch. [2] **79**. 343; C. **1909**. I. 1995). Die Unters. ergab, daß auch solche „Ammonium"-Salze *Chromoisomerie* zeigen, deren N der aliphatisch gebundenen Azomethingruppe angehört („*Chromoniumsalze*", vgl. l. c.). Diese Salze besitzen folgende charakteristische Eigenschaften: 1. Sie können in verschiedenfarbigen Modifikationen auftreten, wobei die Temp. und das Lösungsmittel einen großen Einfluß ausüben. 2. Die Farbe der Salze ist in hohem Maße vom Anion abhängig. 3. Die Salze gehen bei Einw. von Alkalien in die Carbinole oder Pseudobasen über, welch letztere unter Wasserabspaltung leicht in die Anhydrobasen übergeführt werden. Die Anhydrobasen, die *Aldamine* und namentlich die Säureadditionsprodd. werden mehr oder weniger leicht in die Carbinol- und Aminkomponente gespalten. Die einfachsten Verbb. dieser Klasse spalten sich besonders leicht, sie sind empfindlich gegen Spuren von W. oder A. Die Rk. ist als Hydrolyse mit darauffolgender Dissoziation aufzufassen. Eine weitere Schwierigkeit verursachte die große Unbeständigkeit der tiefer gefärbten Formen. Das einzige Lösungsmittel, aus dem diese Formen erhalten werden konnten, war Essigsäureanhydrid. Chromoisomerie wurde bei den Säureadditionsprodd. des *Benzalanilins* festgestellt. Die Erscheinung wird vom Vf. in derselben Weise aufgefaßt, wie die Chromoisomerie der Triphenylcarbinolsalze. Hier wie dort beteiligen sich die p-C-Atome des Benzolkernes in hohem Maße am Chromo-



zustand des Radikals (s. nebenst. Formel). Außer Benzalanilin wurde *Benzal-p-jodanilin*, *Benzal-β-naphthylimin*, *Cinnamalanilin*, *Diphenylmethylidenanilin* und *p-Dimethylaminobenzalanilin* untersucht.

Experimentelles. *Benzylidenanilin:* das *Wasserstoffchlorid**) ist farblos oder schwach gelb gefärbt; das Wasserstoffjodid ist etwas tiefer gelb. — Das *Wasserstoffjodid* wurde in Form von gelben, orangefarbenen und roten Krystallen erhalten. Übergießt man die Krystalle der Anhydrobase mit konz. HJ (1,99), so färben sie sich mitunter rot; die Färbung schlägt aber momentan in Gelb um. Die Isolierung der roten Krystalle gelang bei völliger Vermeidung von Feuchtigkeit und Anwendung von Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel sowohl für Benzalanilin, wie für HJ. Man erhält unter diesen Bedingungen rote Nadeln, die nach Waschen mit trockenem Bzl. im Vakuumexsiccator aufbewahrt werden müssen. Arbeitet man zu langsam, so verwandeln sich die roten Krystalle in die orangenen und gelben. Die Umwandlung der roten Form in die orangene vollzieht sich besonders leicht in Ggw. von Chlf. und darauf von Ä. Bei Anwendung von Eg. als Lösungsmittel erhält man ausschließlich gelbe Blättchen, die bei längerer Einw. von Licht sich an der Oberfläche blaugrün färben. Die roten und orangenen Krystalle verwandeln sich an der Luft in ein gelbes Pulver, und zwar besonders rasch, wenn sie mit einem Lösungsmittel angefeuchtet wurden. Die orangene und gelbe Form geht, wenn man sie mit Essigsäureanhydrid übergießt oder aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert, in die rote Form über. Die gut getrocknete alkoh. Lsg. der Base lieferte manchmal mit HJ in Essigsäureanhydrid ebenfalls rote Nadeln. Die orangeroten Lsgg. liefern bei Zugabe von Ä. orangefarbene Ndd., bei Zugabe von Chlf. reingelbe Krystalle. Die roten Nadeln zers. sich bei ca. 157°. Orangefarbene Tafeln bilden sich durch Umwandlung aus der roten Form oder unmittelbar aus dem Reaktionsgemisch in Ggw. von Ä. oder Chlf. Schöne orangene Krystalle erhält man bei Zugabe von HJ in Essigsäureanhydrid zur Lsg. der Anhydrobase in Ä. oder Chlf. Beim Erhitzen werden sie rot. Die orangene Form ist vielleicht eine Mischform der gelben u. roten Formen. Gelbe Blättchen (seltener Täfelchen) erhält man bei Anwendung von Eg.; sie färben sich bei ca. 135° dunkel und schm. bei ca. 190—195°. — *Wasserstoffperchlorat*, B. aus der Base in Ä. und $HClO_3$ in Essigsäureanhydrid; farblose Krystalle, F. 179°. — *Benzal-p-jodanilin*; fast farblose Krystalle aus A.; F. 85,5°. — Das *Wasserstoffbromid* ist hellgelb. — Das in Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel dargestellte *Wasserstoffjodid*, $C_{13}H_{11}NJ_2$, ist meistens orangerot; die abgesaugten roten Nadeln werden nach $^1/_2$—1 Min. orangefarben. Aus Eg. erhält man orangene Nadeln, die sich in die gelbe Form umwandeln. Die Lsg. des Jodids in Essigsäureanhydrid ist braungelb und wird beim Stehen orange oder rotorange. Bei Zugabe von A. oder W. schlägt die Farbe augenblicklich in Gelb um. — *Benzal-β-naphthylimin; Wasserstoffjodid*: Beim Vermischen der Komponenten in Essigsäureanhydridlsg. bildet sich ein orangeroter Nd., der sich bald darauf in gelbe Flocken umwandelt. Bei Zimmertemp. konnte die orangerote Form nicht gefaßt werden, wohl aber bei —15°. Das *Wasserstoffchlorid* ist intensiv gelb gefärbt. — *Cinnamalphenylimin*: Das *Wasserstoffjodid* entsteht aus Essigsäureanhydridlsg. in Form von orangeroten Nadeln, die ziemlich beständig sind und sich beim Übergießen mit A., Ä. u. Chlf.

*) Vf. schlägt vor, die Säureadditionsprodd. von Aminen usw., welche an sich zur Salzbildung nicht befähigt sind und erst nach Addition von H, CH_3, R etc. basische Radikale bilden, statt „*Hydrochloride*“ usw. als „*Wasserstoffchloride*“, „*Wasserstoffbromide*“ „*Methyljodide*“ des Amins usw. zu bezeichnen.

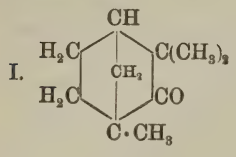
nicht verändern. Nach 24 Stdn. werden sie heller; übergießt man sie dann mit Chlf., so färben sie sich gelborange. Zersetzungspunkt der roten Form 157—158° (bei raschem Erhitzen), der der orangegelben Form: 144°. — Das *Wasserstoffbromid* scheidet sich aus der orangeroten Lsg. in Form von gelben Krystallen aus. Versetzt man die Lsg. der Anhydrobase in Chlf. mit HBr in Essigsäureanhydrid, so erhält man eine dunkelrote Lsg., aus der mittels Ä. gelbe Krystalle abgeschieden werden. — *Wasserstoffperchlorat*: gelblich orangene Nadeln. — *Diphenylmethylidenphenylimin* (*Phenyliminobenzophenon*): Aus der orangegelben Lsg. der Komponenten in Essigsäureanhydrid erhält man hellgelbe Krystalle des *Wasserstoffbromids*; die Krystalle werden bei 200—220° orangebraun; F. oberhalb 250°; l. in Nitrobenzol mit tiefgelber Farbe. — *Doppelsalze des Wasserstoffbromids*: Die hellgelbe Lsg. des Wasserstoffbromids in Acetanhydrid wird bei Zugabe von $ZnCl_2$ tiefgelb; bei Zugabe von $SnBr_4$ färbt sich die Lsg. zunächst intensiv gelb, dann tiefrot. — *Wasserstoffperchlorat*: hellgelbe Krystalle. — Das *Wasserstoffjodid* (vgl. GRAEBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2615; C. **1902**. II. 593) entsteht aus der orangeroten Lsg. der Komponenten in Acetanhydrid bei 0° in Form von orangenen Krystallen, die sich nach kurzer Zeit in gelbe Krystalle umwandeln. Die gelben, monoklinen Krystalle werden bei 200° orangerot; F. 215—220°; l. in h. Essigsäureanhydrid mit roter Farbe, die nach Zugabe von Eg. in Gelb umschlägt; die Lsg. in k. Nitrobenzol ist gelb gefärbt und wird beim Erhitzen rot, beim Abkühlen wieder gelb. — *Methyljodid*: die Lsg. der Komponenten in Essigsäureanhydrid färbt sich nach 24 Stdn. braunrot. Beim Erhitzen der Lsg. des (gelben) Methyljodids in Essigsäureanhydrid färbt sich die Lsg. braunrot; die h., mit SnJ_4 versetzte Lsg. ist ebenfalls braunrot. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1626—43. 8/11. 1915.) SCHÖNFELD.

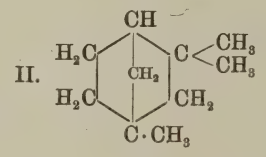
Arthur Geake und **Maximilian Nierenstein**, *Bemerkung über Tyrosin.* Vff. besprechen ihre Ergebnisse beim Einwirken von *Diazomethan* auf *Tyrosin* u. ihm nahestehende Körper. Wie früher gefunden (Biochem. Journ. **8**. 292; C. **1916**. I. 848), läßt sich Tyrosin mit Diazomethan nicht in der p-OH-Gruppe methylieren, was Vff. durch Beeinflussung von Nebenvalenzen vom N-Atom her erklären (vgl. MEYER, Monatshefte f. Chemie **26**. 1303 und 1312; C. **1906**. I. 556). Es ergab sich weiter auch, daß sich *3,4-Dioxyphenylamin* nicht in den OH-Gruppen methylieren läßt, was wieder in Übereinstimmung mit der Auffassung der Vff. von der Betainformel der Aminosäuren steht (GEAKE und NIERENSTEIN, Ztschr. f. physiol. Ch. **92**. 149; C. **1914**. II. 761). Dagegen ergab das *Glycyltyrosin* beim Methylieren mit Diazomethan den *Glycyl-l-tyrosinmethylester*, wie sich aus der Hydrolyse und der Oxydation zur *p-Oxybenzoesäure* ergab.

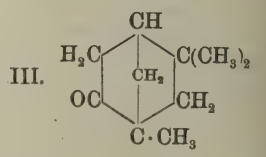
Experimentelles. *Glycyl-l-tyrosinmethylester*, aus Glycyl-l-tyrosin u. Diazomethan in äth. Lsg. Nadeln vom Kp. 123—124°. Ll. in A. und Aceton, etwas l. in W. Ergibt beim Überschmelzen *Glycyl-l-tyrosinanhydrid* vom Kp. 295—300°. — Bei der Oxydation mit k. $KMnO_4$ in alkal. Lsg. entsteht *p-Oxybenzoesäure* vom Kp. 213—215°. (Biochem. Journ. **9**. 309—12. Sept. [9/6.] 1915. Bristol. Biochemical Lab.) FRANCK.

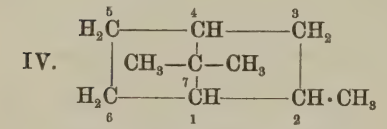
S. Nametkin, *Untersuchungen im Gebiete des Fenchons.* Nimmt man für *Fenchon* die SEMMLERsche Formel I. an, so wäre zu erwarten, daß der ihm entsprechende gesättigte, bicyclische KW-stoff (II.) bei Einw. von verd. HNO_3 nur eine sek. Nitroverb. liefern wird (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 412. 425; C. **1916**. I. 884. 885). Das nach KISHNER (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 592; C. **1911**. II. 363) aus *Fenchon* dargestellte *Fenchan* lieferte tatsächlich bei der Nitrierung eine sek. Nitroverb. und ein Keton; eine tertiäre Nitroverb. wurde nicht erhalten. HNO_3 wirkt gleichzeitig auf beide Ringe des Fenchanmoleküls ein,

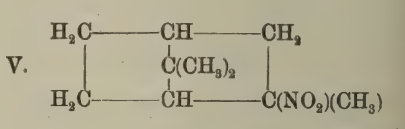
so daß man eine dem Fenchon und eine dem *Isofenchon* (III.) entsprechende Nitroverb. erhält. Die B. von Isofenchon und Fenchon bei der Einw. von HNO_3 auf Fenchan liefert einen endgültigen Beweis für die Identität der folgenden bicyclischen Systeme: *Fenchan* von KISHNER, natürliches *Fenchon* und *Isofenchon* von BERTRAM und HELLE (Journ. f. prakt. Ch. [2] **61**. 300; C. **1900**. I. 1101). Bei der Nitrierung von Fenchan bildet sich eine S., die mit der *Isofenchocamphersäure* identisch ist. Die S. (*1,3,3-Trimethylcyclopentandicarbonsäure*) ist deshalb als *Fenchocamphersäure* zu bezeichnen. Der von ZELINSKY (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **36**. 770) als *Fenchan* bezeichnete Kohlenwasserstoff liefert bei Einwirkung von HNO_3 die tertiäre Nitroverb. V. und *Apocamphersäure*. Das *Dihydrofenchen* von ZELINSKY ist demnach mit *2,7,7-Trimethyl-[1,2,2]-bicycloheptan* oder *Isobornylan* (IV.) identisch. — Für das von WALLACH bei Einw. von Permanganat auf das Fenchengemisch erhaltene *Fenchocamphoron* vom F. 62—63° (LIEBIGS Ann. **315**. 284; C. **1901**. I. 1004) und das entsprechende *Fenchen* kommen nur die Formeln VI. und VII. in Betracht.

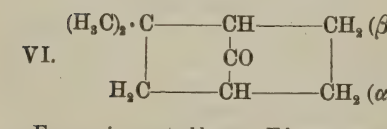


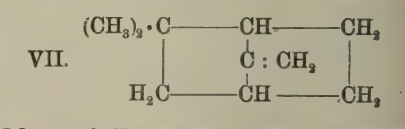










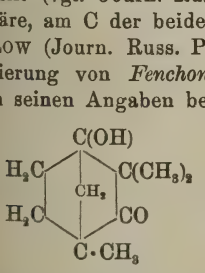


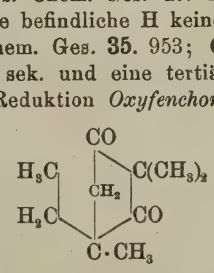
Experimentelles. Einw. von HNO_3 auf Fenchan. *Fenchan* wurde nach KISHNERS Angaben (l. c.) aus dem Hydrazon des Fenchons dargestellt; $Kp._{753}$ 149,2—149,5°. 240 ccm des KW-stoffs lieferten nach 12-stdg. Erhitzen mit HNO_3 (1,075) auf 135—140° im Einschmelzrohr 27 g einer in Alkali l. Nitroverb. und 65 g einer alkaliunl. Substanz. — Bei der Neutralisation der alkal. Lsg. mit CO_2 erhält man die *sek. Nitroverb.*, $C_{10}H_{17}NO_2$; $Kp._{40}$ (der Hauptmenge) 139—140°; das Destillat ist intensiv gelb gefärbt; die Farbe verschwindet allmählich bei längerem Aufbewahren der Verb. am zerstreuten Lichte; $Kp._{1,3}$ 84—85°; $D.^{20}_4$ 1,0396; $n_D^{20} = 1{,}4759$; Mol.-Refr. 49,68 (ber. 49,52); $[\alpha]_D = +15{,}5°$ (1,4735 g, $p =$ 10,88%; alkoh. Lsg.). Aus den niedriger sd. Anteilen der rohen Nitroverb. wurde nach Behandeln mit Alkali und Einw. von Semicarbazid auf den alkaliunl. Teil *Isofenchonsemicarbazon* erhalten. Die nähere Unters. dieses Ketons ergab, daß die zugrundeliegende Nitroverb. zumindest aus 2 Isomeren besteht: aus *2-Nitrofenchan* und aus *6-Nitrofenchan* (dem Fenchon und Isofenchon entsprechend). Die alkaliunl. Hauptmange des aus Fenchan und HNO_3 erhaltenen Prod. lieferte bei 10 mm folgende Fraktionen: 1. 78—80° (11 g); 2. 80—103° (6 g); 3. 103—104° (47 g). Aus der Fraktion 3 wurde nach Behandeln mit Ätzkali bei 60—65° eine in Alkali unl., ebenfalls sek. Nitroverb., *6-Nitrofenchan*, $C_{10}H_{17}NO_2$, isoliert; farbloses Öl; $Kp._{40}$ 139,5—140°; $D.^{20}_4$ 1,0351; $n_D^{20} = 1{,}4742$; Mol.-Refr. 49,74; $[\alpha]_D = -12{,}48°$. Geht bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ in ein dem *Isofenchon* sehr nahestehendes Keton und bei fortgesetzter Oxydation restlos in *Fenchocamphersäure* über. Nach

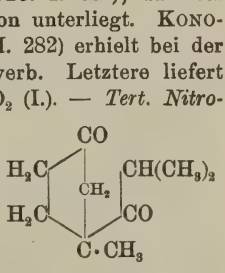
Eindampfen der sauren HNO_3-Schicht krystallisierte *Fenchocamphersäure*, $C_{10}H_{16}O_4$, aus, F. 145—156°, die zum überwiegenden Teil aus der *cis*-Modifikation besteht (vgl. SANDELIN, LIEBIGS Ann. **396**. 288; C. **1913**. I. 2123). Geht unter der Einw. von Acetylchlorid in *Fenchocamphersäureanhydrid* über; $[\alpha]_D = -9{,}7°$. Aus dem Anhydrid wurde mittels Alkali die *cis-Säure* isoliert; F. 159—159,5°; $[\alpha]_D = -13{,}5°$. — *Isofenchon*, erhalten durch Behandeln der oben erwähnten Fraktion 1 ($Kp._{10}$ 78 bis 80°) mit Semicarbazid und Zers. des gebildeten *Semicarbazons* (F. 220—220,5° aus CH_3OH) mit H_2SO_4; Kp. 200—201° (korr.); $D.^{20}_4$ 0,9427; $n_D^{20} = 1{,}4613$; Mol.-Refr. 44,27 (ber. 43,99); $[\alpha]_D = -5{,}58°$ (0,1963 g in A.; p = 11,3%; 1 dm-Rohr). — *Oxim*, F. 81,6—82°. Dasselbe Keton entsteht bei der Oxydation des gereinigten 6-Nitrofenchans mit 1%ig. $KMnO_4$ bei 0° ($[\alpha]_D = -6{,}68°$). Bei der Oxydation der nicht gereinigten Nitroverb. bildet sich dagegen ein Gemisch von *d-Fenchon* und *l-Isofenchon*. Letzteres wird bei der Oxydation des Gemisches mit $KMnO_4$ zur *l-Fenchocamphersäure* oxydiert. d-Fenchon wird dagegen durch $KMnO_4$ nicht angegriffen. — *d-Fenchon:* $Kp._{746}$ 192—193°; $D.^{20}_4$ 0,9451; $n_D^{20} = 1{,}4622$; Mol.-Refr. 44,22 (ber. 43,99); $[\alpha]_D = +70{,}2°$ (1,0565 g in A.; p = 10,93%). Isofenchon kann aus dem Ketongemisch auch durch Überführen in das *Semicarbazon* (F. 220—221°) isoliert werden. — *Fenchylalkohol*, erhalten durch Reduktion von Fenchon mit Na + A.; F. 45°; $[\alpha]_D = -11{,}18°$ (1,3201 g in A.; p = 10,25%). — *Fenchen*, erhalten durch Erhitzen von Fenchylalkohol mit Phthalsäure auf 265°; $Kp._{750}$ 152 bis 157°; $D.^{20}_4$ 0,8616; $n_D^{20} = 1{,}4642$; Mol.-Refr. $\overline{F}$ $C_{10}H_{16}$ = 43,53 (ber. 46,63); $[\alpha]_D = -4{,}51°$. — *Isobornylan* (IV.), erhalten durch Reduktion von Fenchen nach SABATIER und SENDERENS; $Kp._{753}$ 163,5—164,5°; $D.^{20}_4$ 0,8579; $n_D^{20} = 1{,}4590$; Mol.-Refr. 44,02 (ber. 43,98); $[\alpha]_D = -12{,}36°$; riecht schwach nach Isocamphan; reagiert nicht mit Permanganat und mit HNO_3 (1,4); wird durch rauchende HNO_3 angegriffen. — *Nitroverb.*, $C_{10}H_{17} \cdot NO_2$ (V.), erhalten durch Erhitzen von Isobornylan mit HNO_3 (1,075) auf 130—135°, Behandeln der Reaktionsprodd. (obere Schicht) mit h. Alkoholat und Verdünnen mit W.; farbloses Öl; $Kp._{12}$ 113—114°; $D.^{20}_4$ 1,0575; $n_D^{20} = 1{,}4813$; Mol.-Refr. 49,32 (ber. 49,52); ll. in PAe. — *Amin*, $C_{10}H_{17}NH_2$, B. durch Reduktion der Nitroverb. mit Sn + HCl; Fl.; $Kp._{756}$ 199—199,5°; $D.^{20}_4$ 0,9171; $n_D^{20} = 1{,}4800$; Mol.-Refr. 47,45 (ber. 47,53); $[\alpha]_D = -6{,}24°$ (0,5377 g in A.; p = 10,96%); besitzt den charakteristischen Geruch der aliphatischen Amine. — *Benzoylverb*, $C_{10}H_{17}NH \cdot COC_6H_5$; Krystalle aus wss. CH_3OH; F. 134—135°. — Aus der sauren, bei der Nitrierung von Isobornylan erhaltenen Schicht wurde durch Eindampfen im Vakuum *cis-Apocamphersäure* isoliert; F. 205—206°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1590—1606. 8/11. 1915. Moskau. Lab. Höh. Frauenkurse.)

SCHÖNFELD.

S. Nametkin und **W. Chochrjakowa**, *Über das „Oxyfenchon" von Konowalow.* Bei der Nitrierung von bicyclischen KW-stoffen nach KONOWALOW wurde festgestellt (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 406; C. **1916**. I. 884), daß der tertiäre, am C der beiden Ringe befindliche H keiner Nitration unterliegt. KONOWALOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **35**. 953; C. **1904**. I. 282) erhielt bei der Nitrierung von *Fenchon* eine sek. und eine tertiäre Nitroverb. Letztere liefert nach seinen Angaben bei der Reduktion *Oxyfenchon*, $C_{10}H_{16}O_2$ (I.). — *Tert. Nitro-*

I. 

II. 

III. 

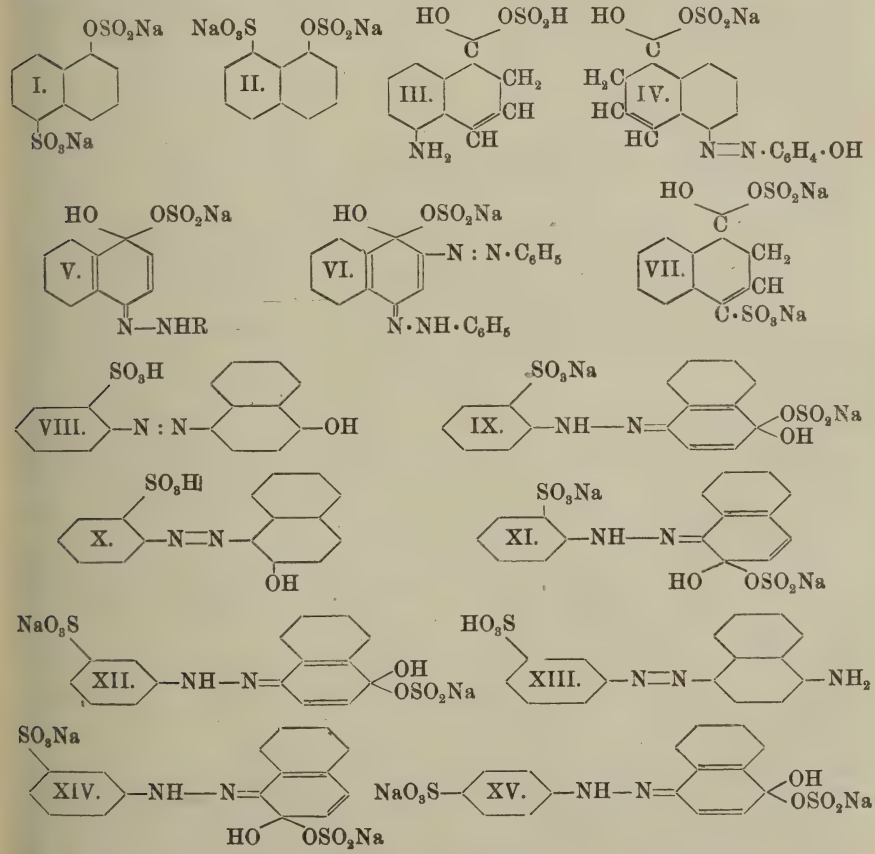
fenchon, F. (aus 1 Tl. Bzl. + 4 Tln. PAe.) 96,5°. — *„Oxyfenchon"*; schweres, farb-

loses Öl, färbt sich mit der Zeit dunkel; Kp.$_{11}$ 126,5—127°; D.$^{20}_{4}$ 1,0028; n_D^{20} = 1,4641; $[\alpha]_D$ = —46,59° (1,0095 g in A., p = 10,51%); Mol.-Refr. 46,27. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid keine Acetylverb. Phthalsäureanhydrid wirkt nicht ein. Bei Einw. von Semicarbazid liefert „Oxyfenchon" ein *Disemicarbazon*, $C_{10}H_{16}(NNHCONH_2)_2$; Krystalle aus sd. A.; wl. in sd. CH_3OH; zers. sich bei 220°. — *Dioxim*, $C_{10}H_{16}(NOH)_2$; Nadeln (aus wss. A.); F. 123—124°; ll. in CH_3OH. Das *Oxyfenchon* ist demnach kein Ketonalkohol, sondern ein *Diketon* (II. oder III.). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1611—15. 8/11. 1915. Moskau. Lab. Höhere Frauenkurse.) SCHÖNFELD.

N. Woroshzow, *Über Bisulfitverbindungen der Azofarbstoffe. II.* (I. s. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 771; C. **1911**. II. 1692.) Bisulfitverbb. gehen nur Azofarbstoffe mit einer Naphthalin-Azokomponente — weniger ausgeprägt —, solche mit einer Benzol-Azokomponente mit m-ständigen 2 Auxochromen ein. Die Bisulfitverbb. der *Azonaphtholfarbstoffe* (im folgenden werden Farbstoffe mit Naphthol als Azokomponente als „Azonaphthole" oder Azonaphtholfarbstoffe, solche mit Naphthylamin als Azokomponente als „*Azonaphthylamine*" oder Azonaphthylaminfarbstoffe bezeichnet) sind mit den Bisulfitverbb. der Azonaphthylamine, bei gleicher Stellung der auxochromen Gruppen, identisch. Die Bisulfitverbb. der „Azonaphthylamine" liefern nach Verseifung nicht den zugrunde liegenden Azofarbstoff, sondern ein „Azonaphthol" mit der gleichen Lage der Auxochrome. Diese empirisch festgestellten Schlußfolgerungen führten den Vf. zu der Annahme, daß die Bisulfitverbb. als Salze der schwefligsauren Ester der „Azonaphthole" aufzufassen sind (vgl. BUCHERER (Journ. f. prakt. Ch. [2] **69**. 49; **70**. 345; C. **1904**. II. 1501). Die Bisulfitverbindungen können aus trockenem SO_2 und aus den trockenen Na-Salzen der Azonaphthole, bezw. aus SO_2 und den Azonaphtholen in Bzl.-Lsg. nicht dargestellt werden im Gegensatz zu den entsprechenden Bisulfitverbb. der *Naphthole* (vgl. SCHALL Journ. f. prakt. Ch. [2] **48**. 241). Die analysenrein erhaltenen Bisulfitverbb. enthalten indessen mindestens um 1 Mol. H_2O mehr, als einer wasserfreien Esterformel entspricht. Andererseits waren die erhaltenen Verbb. den von BUCHERER untersuchten Verbb. der Azofarbstoffe, in denen eine Esterstruktur angenommen wurde, völlig analog. Vf. hat folgende *Derivate des Naphthols* in reinem Zustand dargestellt: *Bisulfitverbb. der 1,5- und 1,8-Naphtholsulfosäure, der 1,5- und 1,8-Aminonaphthole* (Naphthole liefern keine Bisulfitverbb.). Die Verbb. aus *2,6-*, *2,7-*, *2,8-*, *2,3,6- und 2,6,8-Naphtholmono- und -disulfosäuren* konnten in fester Form nicht gefaßt werden. Für die aus 1,5- und 1,8-Naphtsolsulfosäure erhaltenen Bisulfitverbb. wurde die wasserfreie Esterformel (I. und II.) festgestellt, während die entsprechenden Aminonaphtholverbb. um 1 Mol. H_2O mehr enthielten, als von der Esterformel beansprucht wird. Die aus 1,5- und 1,8-Aminonaphthol und H_2SO erhaltenen Verbb. entsprechen den Bisulfitverbb. der Ketone, es kommt ihnen also die Formel III. zu. Demnach wird der Phenolring des Naphthalinkerns zum Keto- tautomerisiert, unter Übergang der Verb. in *Aminophenocyclohexenon;* das Bisulf wird dann am Carbonyl angelagert. Bei der Diazotierung der Bisulfitverbb. au 1,5- u. 1,8-Aminonaphthol und Überführung in Azofarbstoffe bleibt dieses Konstitutionswasser im Mol. des Farbstoffs erhalten. Der aus der Bisulfitverb. des 1,8 Aminonaphthols und Phenol erhaltene Farbstoff entspricht z. B. der Formel IV Auch den Bisulfitverbb. der „Azonaphthole" muß eine entsprechende Chinolesterformel (V.) zugeschrieben werden. Bei Einw. von Bisulfit auf „Azonaphthylamine" wird also zunächst das entsprechende „Azonaphthol" gebildet. Aus der Formel V ergibt sich die Analogie dieser Verbb. mit den *Hydraten der Chinonhydrazone* vo HANTZSCH u. FARMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 3096; C. **1900**. I. 109). D Übergang der „Azonaphthylamine" in „Azonaphthole" ergibt sich aus der vo

ständigen Identität der Bisulfitverbb. aus folgenden Farbstoffpaaren: 1. *Aminobenzol-2-carbonsäure* + *Diazo-α-naphthylamin* und *1-Aminobenzol-2-carbonsäure* + *Diazo-α-naphthol;* 2. *1-Aminobenzol-4-sulfosäure* + *Diazo-β-naphthylamin* und *1-Aminobenzol-4-sulfosäure* + *Diazo-β-naphthol;* 3. *p-Aminophenoldiazo-β-naphthol* und *p-Aminophenoldiazo-β-naphthylamin.* Dieselbe Regelmäßigkeit wurde bei Farbstoffen, deren Diazokomponenten α- oder β-Naphthylamin, bei den gleichen (oben erwähnten) Naphthalinazokomponenten, waren, festgestellt.

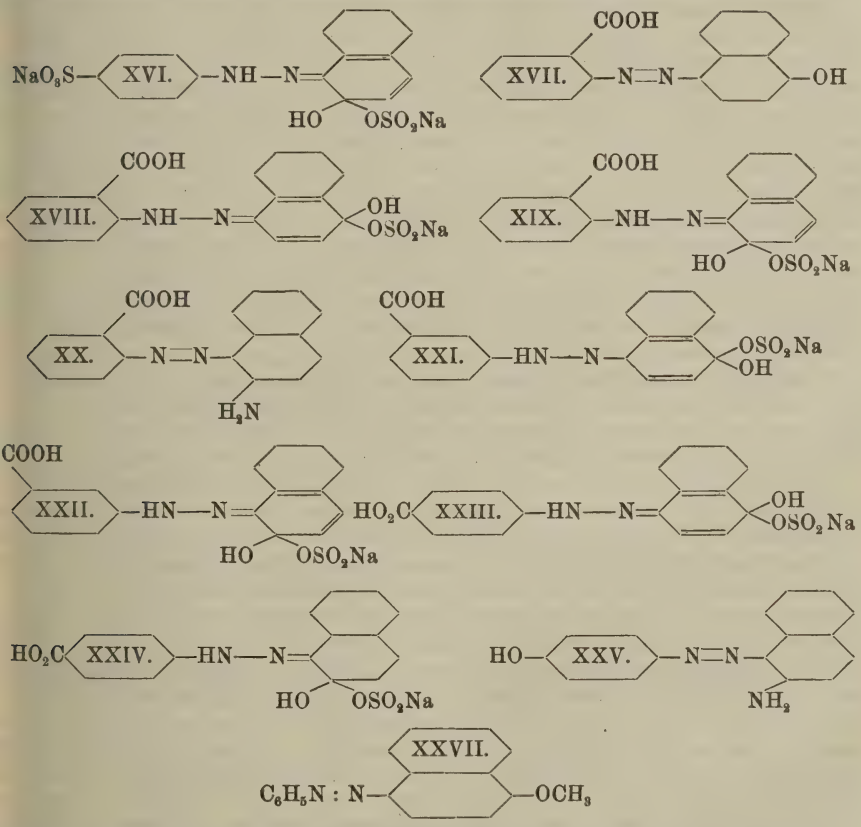
α-Naphtholdiazoanilin liefert mit Bisulfit eine rote Verb. mit 1 Mol. Bisulfit der Formel VI. Bei der Verseifung dieser Bisulfitverbb. erhält man stets Verbb. mit freiem Hydroxyl, so daß die Chinolesterformel der ersteren keinem Zweifel unterliegt. Verwendet man als Ausgangsprodukt Azofarbstoffe mit substituierten Auxochromen, die nicht mit Leichtigkeit in Hydroxyl übergehen, so müßte man bei Einw. von Bisulfit zu Hydrazo-N-sulfosäuren gelangen. *Dimethyl- (bezw. Diäthyl)-anilinazoanilin* u. *p-Nitroanilindiazodiphenylamin* (vgl. DRP. 29067) werden durch Bisulfit zers. Es ist anzunehmen, daß *Azoresorcinfarbstoffe* überhaupt keine Bisulfitverbb. eingehen. Verss. zur Darst. der *Bisulfitverb. des 1-Methoxynaphthalin-4-azobenzols* waren erfolglos.



Experimenteller Teil. *α-* und *β-Naphthol* und *β-Naphthylamin* lieferten beim Kochen in Bisulfitlsg. bei 10 mm Druck keine faßbaren Bisulfitverbb.; das

Amin ging in β-Naphthol über. Darauf wurde das Verhalten der *1,4-*, *1,5-*, *2,6-*, *2,3,6-* und *2,6,8-Naphtholsulfosäuren* und der *2,7-* und *1,8-Naphthylaminsulfosäuren* beim Erhitzen mit Bisulfitlsg. untersucht. Zwecks Isolierung der Bisulfitverbb. wurden die Lsgg. mit $BaCO_3$ und BaJ_2 versetzt und nach Filtration im Vakuum eingedampft und mit A. versetzt. — *Bisulfitverb. der 1,4-Naphtholsulfosäure* (VII.), farblose, stark hygroskopische Krystalle. — *Bisulfitverb. der 1,5-Naphtholsulfosäure* (I.), hygroskopische Krystalle, ll. in W., unl. in absol. A. — *Bisulfitverb. der 1,8-Naphtholsulfosäure* (II.), Nadeln. — *1,5-Aminonaphtholbisulfit* (III.), erhalten durch 24-stdg. Erhitzen von *1,5-Naphthylendiamin* in A. mit wss. Bisulfitlsg., Vertreiben des SO_2 nach Zugabe von HCl; farblose Nadeln; zwl. in h. W., fast unl. in konz. A. — *Schwefligsaures 1,8-Aminonaphthol* oder *1,8-Aminonaphtholbisulfit*, $C_{10}H_{10}N_2$ (Formel analog III.); Krystalle aus verd. A. — Azofarbstoffe mit im voraus eingeführter OSO_2Na-Gruppe erhält man durch Kuppelung der diazotierten 1,5- u. 1,8-Bisulfite mit der Azokomponente. — *1,8-Diazonium* liefert mit *α-Naphthol* ein intensiv rotes, krystallinisches Prod., mit *β-Naphthol* einen roten, krystallinischen Nd., mit *Phenol* eine rote Lsg., aus der ein krystallisiertes Prod. nicht erhalten wurde. — *1,5-Diazonium* bildet mit *α-Naphthol* einen braunroten, krystallinischen Nd., mit *β-Naphthol* ein dunkelrotes Prod., mit *Phenol* einen braungelben, krystallinischen Nd. — *Na-Salz des 1,5-Aminonaphtholbisulfitdiazophenols* (IV.); hellgelbes, krystallinisches Pulver aus W. (Aussalzen mit NaCl) mit 4 Mol. H_2O; l. in h. W.; die Lsg. färbt sich auf Zusatz von Alkali rot. Aus dem Verseifungsprod. konnte die Verb. durch Einw. von Bisulfit nicht mehr regeneriert werden. — Die durch Reduktion von 1. *Anilindiazo-α-naphtholnatriumbisulfit*, 2. *Anilindiazo-β-naphtholnatriumbisulfit* u. 3. des *Na-Salzes des 1,5-Aminonaphtholbisulfitdiazophenols* in wss. Aufschlämmung mit Zinkstaub und Essigsäure erhaltenen Lsgg. zeigen fast gleiche reduzierende Eigenschaften. In der Lsg. 1. wurde Ggw. von Anilin festgestellt; mittels NaCl wurde aus der Lsg. ein gelber Nd. ausgeschieden, der beim Liegen sich schneller rot färbte als das Ausgangsprod.; er reduzierte noch nach 2 Wochen Indigrot in der Wärme. — Bei Einw. von trockenem SO_2 auf die trockenen *Na-Salze des Anilindiazo-α-* u. *-β-naphthols* (dunkelrote Pulver) bildeten sich Spuren einer Bisulfitverb. — *Orthanilsäurediazo-α-naphthol* (VIII.), erhalten durch Kuppelung der diazotierten Orthanilsäure mit α-Na-Naphtholat; orangene Nadeln (aus W.); l. in konz. H_2SO_4 mit Himbeerfarbe; die Lsg. schlägt beim Verd. über Rot in Dunkelbraun um. — *Bisulfitverb.* (*Orthanilsäurediazo-α-naphtholnatriumbisulfit* = IX.); gelbe Krystalle; ll. in W.; wird durch Alkali u. NH_3 zum Ausgangsprod. verseift. — *Orthanilsäurediazo-α-naphthylamin*, $C_{16}H_{12}O_3N_2SNa$ (Formel analog VIII.); violett, unl. in W.; l. in NaOH, in A.; wird durch konz. H_2SO_4 gelbviolett gefärbt; die Färbung wird beim Verd. braun. — *Na-Salz*, Nadeln. Wird durch Bisulfitlsg. in die Bisulfitverb. des entsprechenden Azonaphthols (IX.) übergeführt. — *Orthanilsäurediazo-β-naphthol* (X.), ziegelrote Täfelchen aus W.; wl. in k. W., besser l. in h. W.; ll. in verd. NaOH oder Sodalsg. mit tieferer Farbe, als in W.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rot und wird beim Verd. rotbraun. — *Orthanilsäurediazo-β-naphtholnatriumbisulfit* (XI.); gelbe Krystalle; gut l. in W.; wird durch Alkali zum Farbstoff X. verseift. — *Orthanilsäurediazo-β-naphthylamin*, $C_{16}H_{13}O_3N_3S$; braunes Prod.; wl. in h. W. u. Alkalisgg.; ll. in A.; mkr. Nadeln aus Anilin; unl. in Ä. Liefert mit $NaHSO_3$ die *Bisulfitverb.* XI. *Metanilsäurediazo-α-naphthol*, $C_{16}H_{12}SO_4N_2$; orangerote Krystalle (aus der wss. Lsg. mit NaCl); die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist blauviolett und wird beim Verd. blau. — *Bisulfitverb.* (XII.), gelbe Krystalle; sll. in W.; wird durch Alkali verseift zum Ausgangsprod. — *Metanilsäurediazo-α-naphthylamin* (XIII.) ist violett; unl. in sd. W.; l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe, die beim Verd. in Rotbraun umschlägt. — *Na-Salz*, ziegelrote Krystalle. Bei Einw. von $NaHSO_3$ liefert der Farbstoff die

Bisulfitverb. XII. — *Metanilsäurediazo-β-naphthol*, rote Krystalle aus W.; l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe, die beim Verd. in Orange u. dann in Braunrot umschlägt. — *Metanilsäurediazo-β-naphtholnatriumbisulfit* (XIV.); gelb, ll. in W.; wird durch Alkali verseift. — *Metanilsäurediazo-β-naphthylamin*, $C_{16}H_{13}O_3SN_3Na$, B. analog durch Azokuppelung in HCl-Lsg.; orangefarben; unl. in h. W.; l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe, die beim Verd. über Rot in Braun umschlägt. Reagiert nicht mehr so leicht, wie die vorstehend beschriebenen Azofarbstoffe mit Bisulfit; bei längerer Einw. erhält man eine *Bisulfitverb.*, die mit dem entsprechenden „Azonaphthol"natriumbisulfit (XIV.) identisch ist. — *Sulfanilsäurediazo-α-naphthol* (*Tropäolin 000, N1*) liefert mit $NaHSO_3$ die *Bisulfitverb.* XV.; gelbe Krystalle, sll. in W. Dieselbe Bisulfitverb. erhält man ausgehend von *Sulfanilsäurediazo-α-naphthylamin*, $C_{16}H_{13}O_3SN_3Na$ (violett, unl. in W.; l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe, die beim Verd. in Rot umschlägt). — Aus *Sulfanilsäurediazo-β-naphthol* (*Tropäolin 000, N2*) wurde die *Bisulfitverb.* XVI. (identisch mit *Narcein*) erhalten; gelbe Krystalle; geht beim Verseifen in den zugrundeliegenden Farbstoff über. —



Sulfanilsäurediazo-β-naphthylamin, $C_{16}H_{13}O_3SN_3Na$; violett, unl. in W.; l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe. — *Na-Salz* (aus der Lsg. in NaOH); rote Prismen. Reagiert weniger leicht mit Bisulfit unter B. der aus dem Naphtholfarbstoff erhaltenen *Bisulfitverb.* XVI. — *Anthranilsäurediazo-α-naphthol*, $C_{17}H_{12}O_3Na$ (XVII.); unl. in W. u. KW-stoffen; l. in A. u. Eg. (rote Nadeln; F. 251°, korr.); l. in konz.

H_2SO_4 mit blauer Farbe, die beim Verd. braun wird. — *Anthranilsäurediazo-α-naphtholnatriumbisulfit* (XVIII.); B. durch Kochen des Farbstoffs XVII. mit Bisulfit; gelbe Krystalle; liefert mit $BaCl_2$ einen rotbraunen, mit $CuSO_4$ einen braunen Nd.; verhält sich gegen NaOH wie die übrigen Bisulfitverbb. — *Anthranilsäurediazo-α-naphthylamin*, $C_{17}H_{13}N_3O_2$; grüne Krystalle aus Anilin; F. 227—228°; l. in NaOH mit orangener, in konz. H_2SO_4 mit blauvioletter Farbe, die beim Verd. himbeerfarben wird. Die aus dem Farbstoff dargestellte *Bisulfitverb.* war der Verb. XVIII. äußerst ähnlich und lieferte nach Verseifen den Oxyazofarbstoff XVII. — *Anthranilsäurediazo-β-naphthol*, $C_{17}H_{12}O_3N_2$; rote Krystalle aus Eg. oder A.; F. 267°; unl. in Alkali; l. in konz. H_2SO_4 mit Himbeerfarbe. — *Anthranilsäurediazo-β-naphtholnatriumbisulfit* (XIX.); gelbe Krystalle; relativ wenig l. in W.: $BaCl_2$ fällt gelbe, mkr. Nadeln, $CuSO_4$ gelbe, prismatische Kryställchen; durch Alkali wird der angewandte Azofarbstoff ausgeschieden. — *Anthranilsäurediazo-β-naphthylamin* (XX.); die Kuppelung wurde in alkoh. Lsg. vorgenommen; braunrote, mkr. Nadeln aus A.; F. 168,5—169°; l. in w. Alkali mit gelber Farbe; l. in A. und Essigsäure; l. in konz. H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe; reagiert noch schwerer mit Bisulfit als der β-Naphtholfarbstoff unter B. der *Bisulfitverb.* XIX. — *m-Aminobenzoesäurediazo-α-naphthol*, $C_{17}H_{22}N_2O_3$ (vgl. Noelting, Grandmougin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 1600); dunkelbraune Krystalle, F. 238—239°, aus A.; l. in Alkali mit roter, in H_2SO_4 mit violetter Farbe. — *Bisulfitverb.* (XXI.), gelbe Nadeln. Das Ba-Salz ist gelb, das Cu-Salz gelbbraun. Wird durch Verseifen mit NH_3 in den Ausgangsfarbstoff zurückverwandelt. — *m-Aminobenzoesäurediazo-α-naphthylamin*, $C_{17}H_{13}N_3O_2$; braunrote Krystalle aus Anilin; F. 190°; l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe. Reagiert ziemlich leicht mit Bisulfit unter B. der *Verb.* XXI. — *m-Aminobenzoesäurediazo-β-naphthol*, $C_{17}H_{13}N_2O_3$ (vgl. Griesz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**. 2035); rote Nadeln aus Eg.; F. 242,5—243°; gut l. in Alkali, Essigsäure, A.; l. in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe. — *Bisulfitverb.* (*m-Aminobenzoesäurediazo-β-naphtholnatriumbisulfit*) (XXII.); sll. in W.; Krystalle; Basen scheiden das Ausgangsprod. aus.

m-Aminobenzoesäurediazo-β-naphthylamin, $C_{17}H_{13}N_3O_2$, erhalten durch Kupplung in alkoh. Lsg.; hellbraun; Krystalle aus A.; F. 203,5—204,5°; l. in Alkali, A., Essigsäure; l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe. Die *Bisulfitverb.* ist mit der Verb. XXII identisch. — *p-Aminobenzoesäurediazo-α-naphthol*; rote Krystalle aus A.; F. 273° l. in konz. H_2SO_4 mit blauvioletter Farbe. — *Bisulfitverb.* (XXIII.), gelbe Nadeln nicht sll. in W. — *p-Aminobenzoesäurediazo-α-naphthylamin*, dunkelgrüne Krystalle aus Anilin; F. 223,5°; l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe. Die *Bisulfitverb.* ist mit der Verb. XXIII. identisch. — *p-Aminobenzoesäurediazo-β-naphthol*, mkr. Prismen aus Eg.; F. 301°; l. in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe. — *Bisulfitverb* (XXIV.), gelb. — *p-Aminobenzoesäurediazo-β-naphthylamin*, rote Nädelchen aus A. F. 243°; l. in konz. H_2SO_4 mit violettblauer Farbe. Liefert mit Bisulfit die *Verb* XXIV. — *p-Aminophenoldiazo-α-naphthol*, $C_{16}H_{12}N_2O_2$; violette Nädelchen aus Anilin und A.; F. 171°; l. in konz. H_2SO_4 mit blauvioletter Farbe, die beim Verd. blau wird. — *Bisulfitverb.*, $C_{16}H_{13}N_2SO_5Na$, gelbe Krystalle. — *p-Aminophenoldiazo-α-naphthylamin*, $C_{16}H_{13}N_3O$; rote Krystalle (aus Bzl. + PAe.); F. 187—188°; l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe, die beim Verd. in Violett umschlägt (vgl. Weselsky u. Benedikt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 229). Die aus dem Farbstoff dargestellte *Bisulfitverb.* ist mit der vorstehend beschriebenen identisch; sie liefert nach Verseifen den Naphtholfarbstoff. — *p-Aminophenoldiazo-β-naphthol*, $C_{16}H_{12}N_2O_2$; violette Nadeln (aus A. + Bzl.); F. 194°; l. in konz. H_2SO_4 mit blauroter Farbe. — *Bisulfitverb.*; orangerote Kryställchen; beim Verseifen erhält man das Ausgangsprod. *p-Aminophenoldiazo-β-napthylamin* (XXV.); orangefarbene Nadeln aus verd. A. F. 181—182°; l. in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe, die beim Verd. in Rot um

schlägt. Die *Bisulfitverb.* entspricht der vorher beschriebenen aus dem Naphtholfarbstoff erhaltenen Verb. — *α-Naphtholdisazoanilin*, $C_{22}H_{16}N_4O$, liefert nach 6-stdg. Erhitzen mit wss.-alkoh. Bisulfit eine gelbe Lsg., aus der durch Aussalzen rote Krystalle der *Bisulfitverb.*, $C_{22}H_{17}N_4SO_4Na + 2H_2O$, abgeschieden wurden; die Krystalle färben sich beim Trocknen bei 100° oder über $CaCl_2$ fast schwarz; l. in W. mit gelboranger Farbe. Der wasserfreien Bisulfitverb kommt die Formel XVI. zu. Das Verseifungsprod. ist mit der Disazoverb. identisch. — *1-Naphthol-2-azoanlin* (*β-Naphthochinonphenylhydrazon*), $C_{16}H_{12}N_2O$ (F. 136—138°), liefert keine Bisulfitverb.; beim Erhitzen des Farbstoffes mit wss.-alkoh. Bisulfit geht ein Teil in Lsg. Im Wasserdampfdest. der Lsg. wurden Anilinspuren nachgewiesen. — *Anilindiazo-1-naphthol-4-sulfosäure*, $C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$, lieferte mit Bisulfit eine gelbe Lsg., aus der sich kein Nd. ausscheidet; im Destillat (der sodaalkal. Lsg.) wurde Anilin nachgewiesen. — Verss. zur Darst. von Bisulfitverbb. mit der Gruppe: $NH \cdot N \cdot SO_3H$. — *p-Dimethylaminoazobenzol*, erhalten durch Zugabe einer mit $NaHCO_3$ neutralisierten Lsg. von diazotiertem Anilin zu Dimethylanilin in A.; gelbe Krystalle aus A., F. 116—117°; wird beim Erhitzen mit Bisulfit in *Anilin* und *Dimethyl-p-phenylendiamin* gespalten. — *p-Diäthylaminazobenzol* (gelbe Plättchen aus A.; l. in verd. HCl mit roter Farbe; F. 98—99°) geht beim Erhitzen mit der Bisulfitlsg. in *Diäthylanilinsulfosäure* über. Bei Einw. von wss.-alkoh. Bisulfit auf *p-Nitroanilindiazodiphenylamin*, $C_{18}H_{14}N_4O_2$ (F. 152—153°, dunkelrote Krystalle aus verd. A.), wurden graugelbe Krystalle erhalten; sie wurde mit verd. HCl auf 180—200° erhitzt, mit Soda versetzt und dest. Im Destillat wurde *Diphenylaminsulfosäure* nachgewiesen; farblose Krystalle, l. in A. und W.; färbt sich an der Luft blau. — *1-Benzolazo-4-methoxynaphthalin* (XXVII.), erhalten durch Erhitzen der Lsg. von 5 g Anilindiazo-*α*-naphtholchlorhydrat in 50 ccm A., 15 ccm $NaOCH_3$ (0,75 g Na) und 20—30 ccm W. mit 3 ccm Dimethylsulfat; gelborangene Nadeln aus A.; F. 79 bis 80°. Liefert keine Bisulfitverb., wird vielmehr durch Bisulfit zum Naphtholfarbstoff gespalten; teilweise findet dabei auch Spaltung an der Azogruppe statt. — Bei Einw. von Bisulfit auf *Resorcindisazoanilin* bilden sich nur bei vorsichtigem Reaktionsverlauf geringe Mengen einer Bisulfitverb. (vgl. Vf., l. c.). Nach längerem Erhitzen des Gemisches scheidet die Lsg. beim Aussalzen keinen Nd. aus. Nach Neutralisation mit Soda und Dest. enthielt das Destillat viel *Anilin* und NH_3. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1669—1737. 8/11. 1915. Färbereilab. Polytechn. Inst. Warschau.) SCHÖNFELD.

Ernst Waser, *Über einige Derivate des ac.-Tetrahydro-β-naphthylamins.* Es wurde eine Anzahl *neuer Derivate des ac.-Tetrahydro-β-naphthylamins* hergestellt. — *N-(ac.-Tetrahydro-β-naphthyl)-carbamidsäureäthylester* (I.). B. durch langsames und tropfenweises Zugeben einer absol. äth. Lsg. von 1 Mol. Chlorameisensäureester zu einer absol. äth. Lsg. von 2 Mol. ac.-Tetrahydro-*β*-naphthylamin; rosettenartig angeordnete Nadeln, die bei 82° zu einem stechend riechenden Öl schm.; ll. in organischen Lösungsmitteln; swl. in k., leichter l. in h. W. — *ac.-Tetrahydro-β-naphthyläthylthioharnstoff* (II.). B. durch tropfenweise Zugabe von Äthylsenföl zur

I. $C_6H_4<^{CH_2 \cdot CH \cdot NH \cdot OC \cdot OC_2H_5}_{CH_2 \cdot CH_2}$ II. $CS<^{NH(C_{10}H_{11})}_{NH \cdot C_2H_5}$ III. $C_6H_4<^{CH_2 \cdot CH \cdot N(CH_3)_2}_{CH_2 \cdot CH_2}$

IV. $C_6H_4<^{CH_2 \cdot CH \cdot NH(CH_3)}_{CH_2 \cdot CH_2}$ V. $C_6H_4<^{CH_2 \cdot CHCl}_{CH_2 \cdot CHCl}$

trockenen äth. Lsg. von *ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin;* prismatische Kryställchen vom F. 131,5° aus verd. A., ll. in A., Ä., PAe. u. Bzl., zwl. in h., fast unl. in k. W.

N-Dimethyl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin (III.). B. durch Umsetzung des von WILLSTÄTTER und KING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 531; C. **1913**. I. 1190) dargestellten Tetrahydro-β-naphthyltrimethylammoniumjodids mit frischgefälltem Chlorsilber in wss. Lsg. und trockene Dest. des erhaltenen Chlormethylats; farbloses, stark violett fluorescierendes Öl, dessen schwacher Geruch an die Ausgangsbase erinnert; Kp_{11} 132,3—133,3° (korr.); zieht an der Luft CO_2 an und wird rasch gelb; sll. in organischen Lösungsmitteln; swl. in W. Chlorhydrat. Blättchen von seidenartigem Glanz aus A. und Ä.; F. 214—215° unter Zers.; sll. in W. und A. Chlorplatinat. Orangerote Nadeln vom F. 210° (Zers.); zwl. in h., swl. in k. W.

N-Monomethyl-ac.-tetrahydro-β-naphthylamin (IV.) (vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **73**. 398; C. **1913**. II. 2150) wurde rein erhalten durch Zugabe von 1 Mol. Dimethylsulfat zu einer methylalkoh. Lsg. vom 1 Mol. Tetrahydro-β-naphthylamin unter Vermeidung zu starker Erwärmung, nach 6-tägigem Stehen der Lsg. Zugabe von NaOH unter Kühlung u. mehrmaliges Ausäthern; farbloses, leichtbewegliches Öl, $Kp._9$ 118—119,8° (korr.), $D.^0_4$ 1,037, $D.^{20}_4$ 1,024. Chlorhydrat. Rhombische Täfelchen und Nadeln (aus h. W.); beginnen bei 196° zu sintern u. schmelzen bei 214°. Chlorplatinat. Schm. scharf bei 228° unter Zers. — *2,3-Dichlor-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin* (V.). Erhalten beim Vers., das ac.-Tetrahydronaphthylchlorhydrin nach BAMBERGER u. LODTER (LIEBIGS Ann. **288**. 81; C. **95**. II. 822) aus reinem Δ_2-Dihydronaphthalin und unterchloriger Säure herzustellen, Ausäthern des Gemisches nach 24-stünd. Stehen u. Wasserdampfdest. des Rückstandes der äth. Lsg.; glänzende Nadeln vom F. 84—85° aus sd. A.; mit Wasserdämpfen flüchtig; sll. in Ä. und h. A.; zwl. in k. A.; fast unl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1202 bis 1207. 20/5. 8/4. Zürich. Pharmak. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

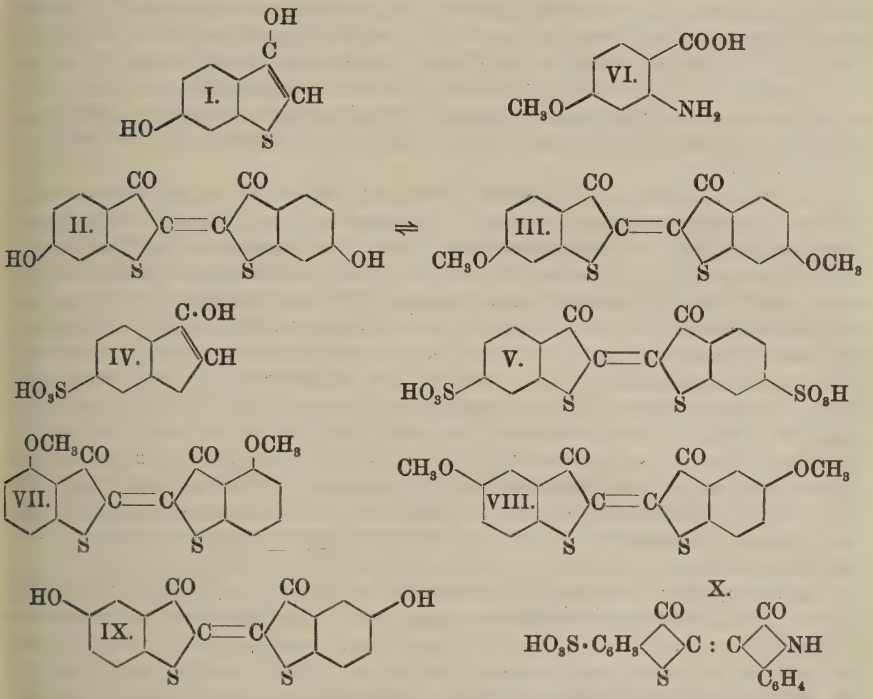
Em. Bourquelot und **A. Aubry**, *Biochemische Synthese eines Galaktosids des Saligenins, des β-Salicylgalaktosids.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 610—12. [17/4.*]. — C. **1916**. II. 91.) DÜSTERBEHN.

P. Friedländer, *Über Oxy- und Methoxyderivate des Thioindigos.* Es werden Darst. und Eigenschaften von *5,5'-* u. *6,6'-Dioxythioindigo und der entsprechenden Methoxyverbb.* beschrieben. Im Gegensatz zu den Oxyderivaten des Indigos zeigen die Oxyderivate des Thioindigos in ihrer Beständigkeit keine prinzipiellen Unterschiede von Thioindigo.

Die *Darst. des 6,6'-Dioxythioindigos* geht von der *Sulfoanthranilsäure* aus, die nach bekanntem Verf. in *Sulfothioglykolcarbonsäure* übergeführt wird. Diese liefert beim Erhitzen mit Ätzkali *Oxyphenylthioglykol-o-carbonsäure*, welche bei höherem Erhitzen unter Wasserabspaltung in *3,6-Dioxythionaphthen* (I.) übergeht; aus diesem ist durch Oxydation *6,6'-Dioxythioindigo* (II.) erhältlich. Unter etwas veränderten Bedingungen läßt sich aus der S. *3-Oxythionaphthen-6-sulfosäure* (IV.) und *Thioindigo-6,6'-disulfosäure* (V.) gewinnen. Durch Methylieren geht 6,6'-Dioxythioindigo in *6,6'-Dimethoxythioindigo* (III.) über, zu dem man bequemer von der *4-Methoxy-2-aminobenzoesäure* (VI.) ausgehend, gelangen kann. Über die gegenseitigen Umwandlungsbedingungen der Oxy- und Methoxyderivate vgl. den experimentellen Teil. Nach dem Schema des 6,6'-Dimethoxythioindigos gelingt auch die Synthese des isomeren *4,4'-* und *5,5'-Dimethoxythioindigos* (VII. u. VIII.), wobei als Ausgangsmaterial Methoxyaminobenzonitril (aus Dinitrobenzol), resp. 5-Methoxy-2-aminobenzoesäure benutzt wurde. — *5,5'-Dioxythioindigo* (IX.) wurde in geringer Ausbeute durch Verseifen der Dimethoxyverb. mit $AlCl_3$ erhalten.

Die Absorptionsspektra der zusammengehörigen Methoxy- und Oxythioindigos weichen nur wenig voneinander ab. Die alkal. Lsgg. der letzteren sind etwas blaustichiger als die alkoh. Auffallend stark ist der Einfluß der Stellung der OCH_3-,

resp. OH-Gruppe. Wie bei den Indigoderivaten, nur in diesem Falle noch ausgeprägter, verschiebt Substitution in para- (6-) Stellung zur CO-Gruppe die Absorptionsstreifen nach dem langwelligen Teil des Spektrums, meta- (5-) Stellung nach dem kurzwelligen. 6,6′-Dimethoxythioindigo ist orangerot, 5,5′-Dimethoxythioindigo blaustichig violett. 4,4′-Dimethoxythioindigo entfernt sich in seiner Nuance nur wenig vom Thioindigo. Substituierende Sulfogruppen bedingen weit geringere Veränderungen der Färbung. 5,5′- und 6,6′-Thioindigodisulfosäure unterscheiden sich nur wenig voneinander.



Experimenteller Teil. *4-Sulfophenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure*, erhalten durch Umsetzen der *Diazoverb. der Sulfoanthranilsäure* mit Thioglykolsäure; läßt, sich aus der wss. Lsg. als saures Kaliumsalz isolieren. Saures Bariumsalz $C_9H_4O_7S_2Ba + 3H_2O$; feine Nadeln aus h. W., wl. in W.; verliert im Vakuum oder bei 120° nur $2H_2O$. Beim Erhitzen von Sulfophenylthioglykolcarbonsäure mit der sechsfachen Menge starker Natronlauge auf 125° wird *Sulfooxythionaphthencarbonsäure* in Form seines in NaOH wl., in W. ll. Natriumsalzes erhalten, aus dem die freie S. mit HCl in glänzenden Blättchen gewonnen wird. Sie verliert beim Kochen in wss. Lsg. CO_2 unter B. von *Sulfooxythionaphthen* (IV.). Beim Versetzen der wss. mit NaCl gesättigten Lsg. des Natriumsalzes mit Ferricyankalium entsteht das Dinatriumsalz der *Thioindigo-6,6′-disulfosäure*; kupferglänzende, violette Blättchen. Bariumsalz. Wl., rote Nädelchen von der Zus. $C_{16}H_6O_8S_4Ba$. In wss. Lsg. wird die S. sehr leicht schon durch verd. NaOH zersetzt, vermutlich unter B. der Spaltungsprodd. 3-Oxythionaphthen-2-aldehyd-6-sulfosäure und Thioanthranilsulfosäure. — Die beim Behandeln von Thioindigo mit rauchender Schwefelsäure erhältliche Disulfosäure besteht wahrscheinlich vorwiegend aus dem 5,5′-Isomeren.

6-Sulfo-2-thionaphthen-3-indolindigo (X.), B. durch Kondensation von Sulfooxy-

thionaphthencarbonsäure mit Isatin; grünschwarz schillernde Nadeln; zll. in h. W., wl. in HCl. Bariumsalz, $Ba(C_{16}H_8O_6NS_2)_2$; wl. in W. — *Thioindigo-6-monosulfosäure.* B. durch Kochen von Sulfooxythionaphthencarbonsäure mit einer alkoh. Lsg. von Dibromketodihydrothionaphthen; rote, mkr. Nädelchen; weniger l. in W. als die Disulfosäure. — *Oxyphenylthioglykol-o-carbonsäure.* B. beim Schmelzen von Sulfophenylthioglykol-o-carbonsäure mit Ätzkali bei 180—200°; weiße, mkr. Nädelchen aus verd. HCl; schm. bei ca. 223° unter Zers. und Rotfärbung; ll. in h. W., A., Ä., Eg. und Nitrobenzol, unl. in Bzl.-KW-stoffen u. Lg.; gibt weder mit Ferricyankalium, noch mit Isatin Farbstoffrkk. — *3,6-Dioxythionaphthen* (I.), erhalten durch Fortsetzen der Schmelze von Sulfophenylthioglykolcarbonsäure mit Ätzkali bei 180—200° bis zur eintretenden Dünnflüssigkeit und Ansäuern der h. Lsg. mit HCl; schwach rosa Blättchen aus viel. h. W. oder Solventnaphtha: F. 212—213°; ll. in Ä., swl. in k. W. u. Bzl.-KW-stoffen. — *Dimethyläther*, erhalten beim Schütteln der alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat; mit Wasserdämpfen flüchtig; weiße Nädelchen vom F. 72—78°.

6,6'-Dioxythioindigo (II.). Scheidet sich als Kaliumsalz in grünschwarz schillernden Kryställchen beim Versetzen der schwach alkal. Lsg. des Dioxythionaphthens in der Kälte mit der berechneten Menge Ferricyankalium und Sättigen mit KCl. Bariumsalz. Wl., schwarzviolett-graphitartig schimmernde Nädelchen, die schon durch die CO_2 der Luft zers. werden. Der freie Farbstoff wurde aus dem Bariumsalz mit SS. in Form orangeroter Flocken abgeschieden; aus alkal. Lsg. mit SS. amorph abgeschieden, löst er sich etwas in A., aus dem er sich beim Stehen mikrokrystallin abscheidet; ll. in Pyridin mit orangeroter Farbe, ebenso in verd. Soda und Natronlauge; in den sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unl.; die Lsgg. zeigen kontinuierliche Absorption des Grün und Blau von ca. λ 555; das Spektrum der blaustichigvioletten Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt zwei getrennte Streifen mit dem Maximum ca. λ 560 und ca. λ 520; die alkal. Lsgg. sind luftbeständig und können längere Zeit bei Ggw. von überschüssigem NaOH ohne Zers. gekocht werden; beim Schütteln derselben mit Dimethylsulfat entsteht *6,6'-Dimethoxythioindigo.*

4-Methoxyphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure, erhalten durch Umsetzung der Diazoverb. der 4-Methoxy-2-aminobenzoesäure mit Thioglykolsäure; bräunlichgelbe Nädelchen aus h. W.; F. 218—219° (unter Zers.); swl. in k. W.; wl. in Ä., Bzl., Lg.; sll. in A.; geht durch kurzes Erhitzen mit 4 Tln. Ätznatron und wenig W. auf 160—170° glatt in Methoxyoxythionaphthencarbonsäure über, die beim Kochen der angesäuerten Lsg. sich in *6-Methoxy-3-oxythionaphthen* verwandelt; feine, weiße Nadeln vom F. 119° aus verd. A.; färben sich an der Luft rötlich; luftbeständiger als 3-Oxythionaphthen; ll. in A. und Bzl.; l. in Ä. und Lg.; gibt bei Oxydation mit Ferricyankalium *6,6'-Dimethoxythioindigo* (III.); rote Nadeln aus Nitrobenzol; die orangerote Lsg. in Acetylentetrachlorid zeigt kontinuierliche Absorption von ca. λ 555, die violette in H_2SO_4 zwei Streifen mit den Maxima ca. λ 570 und 530; Textilfasern werden aus der fast farblosen Hydrosulfitküpe der Farbstoffe sehr echt orangerot gefärbt.

4-Äthoxy-2-acetaminobenzoesäure, erhalten durch Oxydation von Acetaminokresoläthyläther; farblose Blättchen vom F. 182—183°; ll. in A.; l. in Chlf.; wl. in Bzl., Lg., Ä.; gibt beim Verseifen mit verd. H_2SO_4 (1 : 1) *4-Äthoxy-2-aminobenzoesäure;* glänzende Blättchen aus A.; F. 174° (Zers.); ll. in A.; wl. in k. W., Ä., Bzl., Lg. und Chlf.; gibt ein lichtgrünes, wasserunl. Kupfersalz. — *4-Äthoxyphenyl-2-thioglykol-o-carbonsäure;* bräunliche, mkr. Nädelchen aus h. W.; F. 208 bis 209° unter Zers.; sll. in A.; wl. in Ä., Bzl., Lg. — *6-Äthoxy-3-oxythionaphthen;* schwach rötliche, verfilzte Nadeln vom F. 124—125° aus verd. A.; wl. in Lg.; l. in Bzl.; ll. in A., Eg., Chlf. *Methyläther.* F. 83°. — *6,6'-Diäthoxythioindigo;* rote,

verfilzte Nädelchen; Löslichkeitsverhältnisse, Nuance und Absorptionsspektrum wie bei der Dimethoxyverb. [kommt als Helindonorange R (Höchst), Thioindigoorange R (KALLE) in den Handel].

Die zur *Darst. von 5,5'-Dimethoxythioindigo* (VIII.) als Ausgangsverb. benutzte *2-Amino-5-methoxybenzoesäure* wurde sowohl durch Oxydation von Acetamino-m-kresolmethyläther, als durch Methylieren der 2-Acetamino-5-oxybenzoesäure dargestellt. — *Acetamino-m-kresolmethyläther*, erhalten durch Turbinieren einer Lsg. von Acetamino-m-kresol in verd. NaOH mit Dimethylsulfat; farblose Nadeln vom F. 134°; ll. in A.; wl. in Ä. und Lg.; gibt bei Oxydation mit Permanganat unter Zusatz von $MgSO_4$ *2-Acetamino-5-methoxybenzoesäure.* — *2-Acetamino-5-oxybenzoesäure;* glänzende Blättchen vom F. 227° aus W.; gibt mit Dimethylsulfat in schwach alkal. Lsg. in der Kälte *2-Acetamino-5-methoxybenzoesäure* (F. 161—162°, ll. in W., A., Ä., wl. in Lg.), aus der durch Kochen mit konz. HCl *Methoxyanthranilsäure* erhalten wird; Nadeln vom F. 179—180°; ll. in W. und Ä. Salzsaures Salz; Nadeln vom F. 210°.

5-Methoxyphenyl-2-thioglykol-1-carbonsäure; gelbe Kryställchen aus h. W.; schm. bei etwa 200° unter Zers.; gibt beim Erhitzen mit der 4-fachen Menge Ätznatron auf 160—170° die entsprechende Oxythionaphthencarbonsäure, die direkt in schwach alkal. Lsg. mit Ferricyankalium zu *5,5'-Dimethoxythioindigo* (VIII.) oxydiert wurde; dunkelviolette Nadeln aus Nitrobenzol und anderen hochsd. Lösungsmitteln; zll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit violetter Farbe, in Schwefelsäure grün; die Lsg. in Acetylentetrachlorid zeigt einen breiten Absorptionsstreifen in Gelborange mit dem Maximum der Auslöschung bei etwa λ 590. — *5,5'-Dioxythioindigo* (IX.), erhalten durch halbstündiges Erhitzen einer Lsg. von 5,5'-Dimethoxythioindigo in Nitrobenzol mit überschüssigem $AlCl_3$ und Ausschütteln (nach Entfernung des $AlCl_3$ mit verd. HCl) mit Soda; SS. fällen aus der blauen, luftbeständigen, alkal. Lsg. den Farbstoff in blauvioletten, amorphen Flocken, die sich frischgefällt mit derselben Nuance in A. lösen; Absorptionsstreifen bei etwa λ 590.

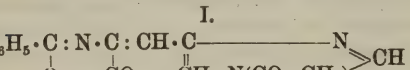
6-Methoxycyanphenyl-2-thioglykolsäure, erhalten nach dem Verf. von CHWALA und FRIEDLÄNDER (Monatshefte f. Chemie **28**. 247; C. **1907**. I. 1790) aus 2-Aminomethoxybenzonitril; gelbe Nadeln vom F. 182° aus A.; wl. in W. und den gebräuchlichen Lösungsmitteln; ll. in A.; gibt beim Kochen mit konz. NaOH *4-Methoxy-3-oxythionaphthencarbonsäure*, wobei sich das an der Luft unter Blaufärbung leicht oxydable Natriumsalz krystallinisch abscheidet. Das beim Erwärmen der angesäuerten Lsg. entstehende Methoxyoxythionaphthen wurde mittels Ferricyankalium zu *4,4'-Dimethoxythioindigo* (VII.) oxydiert; hellrote Nadeln aus Nitrobenzol; wird von Lösungsmitteln wesentlich leichter aufgenommen als Thioindigo; seine Lsgg. zeigen außerordentlich starke gelbe Fluorescenz; die Lsg. in Acetylentetrachlorid gibt ein bei ca. λ 596 scharf ansteigendes, sich nach Grün zu verflachendes Absorptionsband mit einem Maximum bei λ 554 und einem schwächeren, wenig ausgeprägten bei ca. λ 504.

6-Äthoxy-2-aminobenzonitril, weiße Nadeln vom F. 98,5° (aus W.), die sich an der Luft citronengelb färben; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von k. W. und Lg.; gibt beim Erhitzen mit konz. NaOH auf 170° *6-Äthoxy-2-aminobenzamid;* büschelförmige Nadeln vom F. 169° aus W. — *3-Äthoxy-2-cyan-1-phenylthioglykolsäure;* gelbe Nädelchen vom F. 172° aus W. — *4,4'-Diäthoxythioindigo;* hellrote Nadeln aus Nitrobenzol; gleicht in Aussehen und Verhalten dem Dimethoxyderivat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 955—66. 20/5. [24/3.] Darmstadt. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) FÖRSTER.

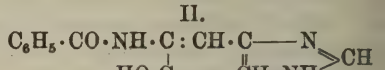
Frank Lee Pyman, *Derivate des Glyoxalin-4(5)-formaldehyds und der Glyoxalin-4(5)-carbonsäure. Eine neue Synthese des Histidins.* (Vgl. Journ. Chem. Soc.

London **101**. 542; C. **1912**. I. 1722.) Glyoxalinformaldehyd kondensiert sich mit Hippursäure zu 2-Phenyl-4-[1-acetylglyoxalin-4(5)-methyliden]-oxazolon (I.); die hieraus durch Hydrolyse entstehende α-Benzoylamino-β-glyoxalin-4(5)-acrylsäure (II.) liefert bei der Reduktion Benzoyl-d,l-histidin (III.). Das sehr unbeständige Glyoxalinformaldehydcyanhydrin läßt sich zu β-Oxy-β-glyoxalin-4(5)-äthylamin (IV.) reduzieren, dessen physiologische Wirkung (H. H. DALE) kleiner ist als die des 4(5)-β-Aminoäthylglyoxalins. Die Ester der Glyoxalincarbonsäure geben, obwohl sie die freie Imingruppe enthalten, mit diazobenzol-p-sulfosaurem Na keine Färbung (vgl. GERNGROSS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 513; C. **1912**. I. 1120); die Umwandlung der S. in das Säurechlorid gelang nicht, da die S. und ihre Derivate mit $SOCl_2$ und PCl_5 nicht in Rk. gebracht werden konnten. Bei der Darst. von Oxymethylglyoxalin aus 2-Thiol-4(5)-aminomethylglyoxalin und HNO_2 entsteht Verb. $C_6H_{10}ON_4$ als Nebenprod.; letztere könnte Glyoxalinmethyläther sein; da sie aber durch SS. nicht hydrolysiert wird und beim Erhitzen mit Benzoylchlorid ein beständiges Benzoylderivat liefert, ist sie sehr wahrscheinlich 4(5)-[Glyoxalin-4(5)-methyl]-glyoxalin-5(4)-methylalkohol (V.).

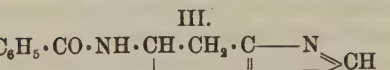
I.



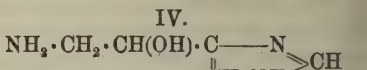
II.



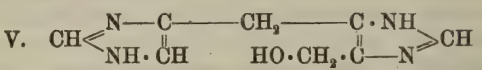
III.



IV.



V.



Experimentelles. *Glyoxalin-4(5)-formaldehyd*, $C_3H_3N_2 \cdot CHO$, aus 26 g Oxymethylglyoxalin und 38 ccm HNO_3 (D. 1,42) beim Erwärmen auf dem Wasserbade (Ausbeute 56%, nebenbei entstehen 17% Glyoxalincarbonsäure), Krystalle, F. 170°, nicht leicht oxydierbar; die PERKINsche Acrylsäuresynthese ist nicht anwendbar. — *Phenylhydrazon*, $C_{10}H_{10}N_4 = C_3H_3N_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus den Komponenten bei schwachem Erwärmen, Prismen aus A., F. 199—200° (korr.), wl. in W., A., Aceton. — *2-Phenyl-4-[1-acetylglyoxalin-4(5)-methyliden]-oxazolon*, $C_{15}H_{11}O_3N_3$ (I.), aus 2,5 g Glyoxalinformaldehyd und 4,5 g Hippursäure beim Erhitzen mit 2,5 g geschm. Natriumacetat und 10 ccm Acetanhydrid auf dem Wasserbade in $^1/_2$ Stde., hellgelbe Nadeln aus Chlf., F. 191° (korr.), unl. in W., swl. in A., Ä., Bzl. — *α-Benzoylamino-β-glyoxalin-4(5)-acrylsäure*, $C_{13}H_{11}O_3N_3$ (II.), aus 5 g 2-Phenyl-4-[1-acetylglyoxalin-4(5)-methyliden]-oxazolon bei $^1/_4$-stünd. Kochen mit 2,5 g Na_2CO_3 in 125 ccm W. und Ansäuern mit 1,76 g Eg., farblose Nadeln mit $1H_2O$ aus W., F. 208° (korr.) unter Zers. nach dem Trocknen bei 100°, swl. in k. W., A., ll. in verd. Mineralsäuren, Alkali; reduziert $KMnO_4$; $C_{13}H_{11}O_3N_3 \cdot HCl$, Nadeln aus W., F. 229° (korr.) unter Zers., sll. in h. Wasser; Pikrat, gelbe Prismen aus Wasser, F. 212° (korr.) unter Zers., zll. in h. W. — *Benzoyl-d,l-histidin*, $C_{13}H_{13}O_3N_3$, aus 9,7 g α-Benzoylamino-β-glyoxalin-4(5)-acrylsäure, in 97 ccm W. aufgeschlämmt, beim Schütteln mit 97 g in $^3/_4$ Stdn. zugesetztem 2%ig. Na-Amalgam, Prismen mit $1H_2O$ aus W., verliert W. bei 115°, F. 248° (korr.) unter Zers. nach dem Gelbwerden bei ca. 235°, swl. in k. W., A., ll. in verdünnten Mineralsäuren, Alkali; $C_{13}H_{13}O_3N_3 \cdot HCl$, Prismen aus W., F. 232° (korr.) unter Aufschäumen, ll. in W.; Pikrat, gelbe Nadeln aus W., F. 226° (korr.) unter Zers., zll. in h. W. — *d,l-Histidin*, aus 2 g Benzoyl-d,l-histidin bei 4-stünd. Kochen mit 120 ccm 20%ig. HCl; Pikrat, $C_6H_9O_2N_3 \cdot 2C_6H_3O_7N_3 \cdot 2H_2O$, schm. lufttrocken bei 103° (korr.), nach dem Sintern

bei 100°, F. 140—150° nach dem Trocknen unterhalb 100°; $C_6H_9O_2N_3 \cdot 2HCl$, F. 235° (korr.) unter Zers.

Glyoxalin-4(5)-formaldehydcyanhydrin, $C_5H_5ON_3 = C_3H_3N_2 \cdot CH(OH) \cdot CN$, aus 1 g Glyoxalinformaldehyd in 2,5 ccm gesättigtem, wss. $NaHSO_3$ und 1 g KCN in 1,3 ccm W., Nadeln aus W., F. 115° (korr.) unter Zers., ll. in w. W., wl. in Ä., Chlf., verliert beim Erhitzen leicht HCN. — *β-Oxy-β-glyoxalin-4(5)-äthylamin* (IV.), aus 3 g Glyoxalinformaldehydcyanhydrin in 40 ccm 2,5%ig. wss. HCl und 90 g 4%ig. Na-Amalgam bei —5°, wobei die Lsg. mit 5%ig. HCl möglichst neutral gehalten wird; man isoliert über das Pikrat, $C_5H_9ON_3 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, orangegelbe, sechsseitige Tafeln mit $1H_2O$ aus W., behält das W. bei 120°, sintert bei ca. 165°, schm. und zers. sich bei 225° (korr.); $C_5H_9ON_3 \cdot 2HCl$, farblose Nadeln aus HCl + A., F. 216° (korr.) unter Zers., ll. in W., unl. in A.; $C_5H_9ON_3 \cdot H_2PtCl_6$, mkr. orange Prismen mit $3H_2O$, wird bei 225° dunkel und zers. sich bei 244° (korr.), ll. in k. W., wl. in A.

Glyoxalin-4(5)-carbonsäure, $C_3H_3N_2 \cdot CO_2H$, aus 17 g Oxymethylglyoxalin und 100 ccm konz. HNO_3 beim Erwärmen auf dem Wasserbade (Ausbeute 82%, außerdem entstehen 11% Glyoxalinformaldehyd), Nadeln aus W., F. 284° (korr.) bei schnellem Erhitzen unter Zerfall in CO_2 und Glyoxalin, 1 g löst sich in 20 ccm sd. W., woraus beim Abkühlen 0,86 g krystallisieren; $C_4H_4O_2N_2 \cdot HCl$, mkr. Prismen aus W., schäumt bei 262° (korr.) auf, ll. in k. W.; $C_4H_4O_2N_2 \cdot HNO_3$, Prismen aus W., schäumt bei 200° auf und schm. nach dem Wiedererstarren bei ca. 270°, sll. in h. W.; Pikrat, $C_4H_4O_2N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, Krystalle mit $1^1/_2H_2O$ aus W., verliert bei 100° Wasser, F. 195—215° (korr.), zersetzt sich oberhalb 215°, wl. in k. W. — *Äthylester*, $C_6H_8O_2N_2$, aus 5 g Glyoxalincarbonsäurehydrochlorid bei 6-stünd. Kochen mit 25 ccm absol. A., Tafeln aus A., F. 162° (korr.), wl. in k. W., zll. in A., ll. in Ä., Chlf. — *Methylester*, $C_5H_6O_2N_2$, Tafeln aus Methylalkohol, F. 156° (korr.), l. in A.

4(5)-[Glyoxalin-4(5)-methyl]-glyoxalin-5(4)-methylalkohol, $C_8H_{10}ON_4$ (V.), farblose Nadeln mit $2H_2O$ aus A., verliert W. bei 100°, F. 174° (korr.), ll. in h. Wasser; $C_8H_{10}ON_4 \cdot 2HCl$, Prismen aus W., F. 178—179° (korr.), sll. in W., wl. in k. A.; saures Oxalat, $C_8H_{10}ON_4 \cdot 2C_2H_2O_4$, Krystalle mit $1H_2O$ aus W., F. 165° (korr.) unter Zers., ll. in h. W.; Pikrat, $C_8H_{10}ON_4 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, Nadeln aus W., F. 197 bis 198° (korr.), zll. in sd., swl. in k. W. — *Benzoesäureester*, $C_{15}H_{14}O_2N_4$, durch Erhitzen mit Benzoylchlorid erhalten, Nadeln mit $1^1/_2H_2O$ aus W., F. 67—68° (korr.) oder wasserfreie Warzen aus Essigester, F. 120—121° (korr.), zll. in h. W., ll. in A., Chlf., wl. in Ä., ll. in verd. HCl. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 186—202. März. [14/2.] London. The Wellcome Chem. Research Lab.) FRANZ.

Physiologische Chemie.

C. Budde, *Nebenprodukte von Espartogras.* Das in Ballen zusammengepreßte Espartogras wird in den Papiermühlen zunächst vom Staub befreit. Dieser Staub enthält 25—50% hochwertiges *Pflanzenwachs.* Das Wachs ist hart, spröde, von lichtbrauner Farbe, F. 74°, Gewichtsverlust bei 100°: 1,5%, Asche 0,02%, SZ. 34,42, VZ. 71,41, Jodzahl 6,48, Unverseifbares (l. in h. CCl_4) 50,34%, Fettsäuren 45,89%. Nach dem Entstäuben wird das Wachs 4 Stdn. bei 3—4 Atmosphären Druck mit 4%ig. NaOH gekocht. Die dabei erhaltene dünne, schwarze Fl. („thin black liquor") enthält praktisch alle Nichtcellulosestoffe des Espartograses. Zur Wiedergewinnung des NaOH wird sie auf $^1/_6$ ihres Volumens eingedampft und die dabei erhaltene dicke, schwarze Fl. („thick black liquor") in einem rotierenden Ofen vollständig eingedampft und verbrannt; die erhaltene schwarze Asche („black ash")

besteht hauptsächlich aus Na_2CO_3. Vf. hat Verss. angestellt zur Gewinnung der organischen Bestandteile der schwarzen Fl., als welche hauptsächlich *Essigsäure*, *Furfurol*, ferner CO_2 und NH_3 in Frage kommen. Zu dem Zweck wird die eingedickte Fl. mit Salpeterkuchen (vgl. GROSSMANN, Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 155; C. **1916**. I. 1203) im Überschuß oder mit H_2SO_4 gemischt und destilliert. Es entweichen zunächst CO_2, Essigsäure u. Furfurol. Bei 200° wird die Rk. des Destillates alkal.; es ist jetzt sehr reich an NH_3. Gleichzeitig geht in geringer Menge ein noch nicht näher untersuchter vaselineartiger Stoff über. In der Retorte verbleibt die NaOH der schwarzen Fl. und des Salpeterkuchens als Sulfid. — Einige andere Vorschläge zur Verarbeitung der schwarzen Fl. haben bisher noch keine Aufnahme gefunden. Durch Behandeln der h. schwarzen Fl. mit S. im Überschusse erhält man unter Abspaltung von CO_2 ein sprödes Harz, das mannigfacher Verwendung fähig ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 401—4. 15/4. [15/3.*].) RÜHLE.

Arthur George Perkin, *Ein bei der Fabrikation des natürlichen Indigos erhaltenes Produkt.* Der Rückstand des „seeth water", der Fl., aus welcher sich der Indigo am Ende der Oxydation ausscheidet, macht 0,75% desselben aus; er besteht aus gelbbraunen bis braunen, äußerst hygroskopischen, harzigen Klumpen mit 27,23% Asche und 2,25% N; er enthält kein NH_4-Salz, ist neutral, zum größten Teil ll. in W. und gibt beim Ansäuern der Lsg. einen starken Geruch nach flüchtigen Fettsäuren (23,80% als Essigsäure bestimmt). Anthranilsäure, Isatin u. verwandte Stoffe konnten nicht nachgewiesen werden. Der in W. weniger l. Anteil hinterläßt beim Ausziehen mit Pyridin eine kleine Menge Indigo (0,18%), während ein Gemisch dunkelbrauner, amorpher Stoffe (5,58%) mit den Eigenschaften des Indigobrauns in Lsg. geht. Die wss. Lsg. enthält einen sehr hygroskopischen Stoff von der Art des Indigoglutens, der die größte Menge des N des Rückstandes enthält, und etwas Bernsteinsäure (2,21%). Vor dem Filtrieren wird der Indigo bei der Fabrikation ausgekocht; daß hierbei eine Reinigung eintritt, ersieht man aus dem hohen Gehalt (12,03%) des Rückstandes des Filtrats an braunen Stoffen. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 210—15. März. [2/2.] Leeds. Univ. Clothworkers Research Lab.) FRANZ.

J. Temminck Groll, *Urease in Sojabohnen.* Die Tatsache, daß MOM (vergl. Chemisch Weekblad **13**. 255; C. **1916**. I. 1251) in Sojabohnen keine *Urease* nachweisen konnte, ist darauf zurückzuführen, daß die untersuchten Samen wahrscheinlich keine Sojabohnen waren. (Chemisch Weekblad **13**. 333. 18/3. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

O. Tunmann, *Über Jalapenknollen.* Es wird zunächst über eine Verfälschung des Jalapenpulvers mit der Samenschale einer Palme, Attalea cohune Martius, berichtet. — Die Ergebnisse der Jalapenkultur in Bern lassen einen Anbau der Pflanze als nicht empfehlenswert erscheinen. — Mikrochemische Unters.: Es gelingt nicht, das β-Methylaesculetin aus dem Harz herauszusublimieren. Letztere Verb. ist nur in den Sekretzellen enthalten. Legt man nämlich Schnitte in alkoh. Kalilauge, so färbt sich das Sekret leuchtend chromgelb, das gesamte Parenchym und der Kork bleiben dagegen farblos. Andere Rkk. zum Nachweis des β-Methylaesculetins in der Jalape stehen zurzeit nicht zur Verfügung. Zum Nachweis der Fettsäuren im Sekret mußten lebende Knollen benutzt werden. Der mit NH_3 behandelte frische Milchsaft zeigte sogleich prächtige Myelinformen. Ferner enthält das Sekret außer Phosphaten sicher auch Mg. Der Gehalt des Sekretes an Phytosterinen und Phytosterinrkk. gebenden Fettalkoholen muß ein sehr geringer sein. Der Nachweis ließ sich mit dem Safte frischer Knollen nicht erbringen. Zum Nachweis des Convolvulins eignet sich am besten Molybdänschwefelsäure. Nach

5 Minuten beginnt eine schwache, aber deutliche violettrote Färbung in der Sekretmasse, während das Parenchym nur sehr schwach gelblich gefärbt wird. Die Färbung tritt ebenfalls beim Harze ein. Zur Sichtbarmachung des Sekretes für die Pulverunters. eignet sich Chlorzinkjod, welches das Sekret leuchtend gelb, bald darauf braunrot färbt. — Physiologisches: Es scheint nunmehr festzustehen, daß der Milchsaft der Sekretzellen der Jalape ein echtes Sekret ist und Exogonium in dieser Hinsicht eine Sonderstellung unter den Convolvulaceen einnimmt. Aus den bei 80° getrockneten Knollen läßt sich rund $^1/_3$ mehr Harz gewinnen als aus frischen Knollen. Da das Harz in den lebenden Knollen vorgebildet ist, muß die geringere Harzausbeute aus frischen u. an der Luft getrockneten Knollen auf andere Ursachen zurückgeführt werden. (Apoth.-Ztg. **31**. 263. 3/6. 267—68. 7/6. 273—74. 10/6.) DÜSTERBEHN.

G. Quagliariello und **G. Becchini**, *Chemisch-physikalische Untersuchungen über tierische Flüssigkeiten. X. 2. Teil. Änderung des Brechungsindex von Blutserum während der Dialyse.* (1. Teil vgl. S. 97.) Fortsetzung früherer Verss. Es ergab sich wiederum, daß der Brechungsindex von Blutserum während der Dialyse ständig abnimmt, und zwar in den ersten Tagen mehr, um etwa vom 10. Tage ab gleichmäßig zu verlaufen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 428—33. 19/3.) GRIMME.

Filippo Bottazzi, *Neuere Untersuchungen über die gestreiften und glatten Muskeln von Warmblütern. VIII. Einwirkung des Respirationsgases auf das präparierte Zwerchfell.* II. Teil. (I. Teil vgl. S. 97.) Fortsetzung früherer Verss. über spontane Kontraktionen infolge Einw. des Respirationsgases. Es ergab sich, daß die Kontraktionen in RINGERscher Lsg. stärker waren als in Na-Lactat, und daß sie nur im Zutande der Reizung eintraten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 485—92. 2/4.) GRIMME.

Hans Winterstein, *Über osmotische und kolloidale Eigenschaften des Muskels.* Über den Anteil osmotischer u. kolloidaler Vorgänge bei der Gewichtsvermehrung des Muskels in verschiedenen Lsgg. gehen die Ansichten sehr auseinander. Als einfaches Mittel zur Trennung beider ergab sich hinreichende Zerkleinerung des Muskels durch Verreiben mit Seesand und etwas physiologischer NaCl-Lsg. Dadurch werden die n. osmotischen Eigenschaften ganz beseitigt, so daß z. B. die sonst beobachteten Gewichtsänderungen in anisotonischen NaCl-Lsgg. fortfallen. Sind diese sonach rein osmotischer Natur, so zeigten Verss. mit derartig hergestelltem Muskelbrei, daß die Aufnahme von W. in sauren Lsgg. zum Teil kolloidaler Natur ist. So kann auch die rein kolloidale Säurequellung des Muskels durch Salze, nicht aber durch Zucker gehemmt werden. Sie verläuft ganz analog derjenigen von unorganisierten Kolloiden, wie Fibrin oder Gelatine. Spontane „Entquellung" bei unveränderten äußeren Bedingungen findet beim Muskelbrei nicht statt, die nachträgliche Abgabe von W. seitens gequollener Muskeln ist also osmotischer Natur. Geronnene Muskelsubstanz besitzt kein geringeres, sondern sogar größeres Wasserbindungsvermögen als ursprüngliche, für die Deutung der Lösung der Totenstarre als „Entquellungsvorgang" entfällt damit jeder sichere Anhaltspunkt.

Um die Permeabilität von Muskeln unabhängig von allen anderen Faktoren zu prüfen, wird nicht die im Muskel, sondern die durch ihn hindurch eintretende Wasserverschiebung durch Wägung ermittelt. Als besonders geeignet für derartige Diffussionsverss. fanden sich die sehr zarten seitlichen Bauchmuskeln weiblicher Wasserfrösche. Kreisrunde Stücke hieraus werden über die offenen Enden kleiner,

mit Lsg. von bekannter Zus. gefüllter, Glaszylinder gebunden, die dann für bestimmte Zeit in die auf osmotische Wirksamkeit zu untersuchende Lsg. gebracht werden. Beststt. des Gesamtgewichtes der fertigen Zellen, der Glasröhrchen und der Membranen für sich vor und nach dem Eintauchen geben dann die Unterlagen für Best. der Permeabilität, die durch Best. der Konzentrationsänderung zu ergänzen ist, um die Durchgängigkeit für W. und gelösten Bestandteil zu erhalten. Es ergab sich, daß diese nicht nur für gelöste Bestandteile, sondern auch für W. innerhalb weiter Grenzen veränderlich ist; als Faktoren der Änderung kommen lange Versuchsdauer und Aufbewahrung, sowie durch Wärmewirkung erzeugte Koagulation des Muskeleiweißes in Betracht. Die Permeabilität des n. Muskels für NaCl ist, wenn überhaupt vorhanden, sehr gering, steigt aber durch die erwähnten Einflüsse schließlich bis zu fast völligem Verlust der Semipermeabilität; wodurch die „Entquellungsvorgänge" ihre einfache Erklärung finden. (Biochem. Ztschr. **75**. 48—70. 10/6. [18/3.] Rostock. Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Hans Winterstein, *Beiträge zur Kenntnis der Narkose.* IV. Mitteilung. *Narkose und Permeabilität.* (III. Mitteilung vgl. Biochem. Ztschr. **70**. 130; C. **1915**. II. 486.) Die, wie eine kritische Behandlung der Literatur zeigt, noch nicht geklärte Frage der Beziehungen zwischen Narkose u. Permeabilität kann durch die in einer vorangehende Mitteilung (vgl. vorsteh. Ref.) beschriebene Methode der direkten Unters. an Muskelmembranen gelöst werden. Es ergab sich, daß die Narkotica (A., Ä., Chlf.) in narkotischer Konzentration die Permeabilität für W. hochgradig, dabei völlig reversibel, vermindern. Die gleiche Erscheinung gegenüber der Durchgängigkeit für Salze konnte nicht an n. Geweben, wo diese an sich zu gering ist, wohl aber an solchen, die durch Abtötung ihre elektive Permeabilität eingebüßt hatten, festgestellt werden. Daraus ergibt sich die folgende allgemeine *Theorie der Narkose:* Die Adsorption der Narkotica an die Zellkolloide bewirkt eine reversible Verminderung der Durchgängigkeit der Zellgrenzflächen für W. und in W. l. Bestandteile, wodurch eine Herabsetzung, bezw. Aufhebung der an die n. Permeabilitätsverhältnisse geknüpften Erregbarkeit bedingt wird (reversible Narkose); in höheren Konzentrationen tritt als sekundäre Folge eine irreversible Permeabilitätssteigerung ein, die wahrscheinlich auf der Verminderung des Dispersitätsgrades der Zellkolloide beruht (irreversible toxische Übernarkotisierung). Nur für die letzte Erscheinung würde den Lipoiden zufolge ihrer Löslichkeit in den narkotischen Substanzen eine besondere Bedeutung zuzuschreiben sein. (Biochem. Ztschr. **75**. 71—100. 10/6. [18/3.] Rostock. Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Leonhard Wacker, *Physikalische und chemische Vorgänge im überlebenden Muskel als Ursache der Totenstarre.* (Vgl. Münch. med. Wchschr. **62**. 874. 913; C. **1915**. II. 427. — PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **163**. 491; C. **1916**. I. 1165.) Auf Grund der früheren Unterss. und neuer über die Veränderungen in Muskeln von Kaninchen und Hunden vor und nach Eintritt der Totenstarre werden folgende Schlüsse gezogen: I. Mit Bezug auf die Totenstarre: 1. Die nach dem Tode im Muskel stattfindenden chemischen Vorgänge — Glykogenabbau, B. von S. und Neutralisation der S. — verlaufen der Hauptsache nach innerhalb 5—6 Stdn. nach dem Tode. — 2. Die Totenstarre tritt während des Ablaufs dieser Prozesse ein und ist als eine Folgeerscheinung derselben aufzufassen. — 3. Bei der Neutralisation der S. wird Dialkaliphosphat in Monophosphat übergeführt, aus Dicarbonat wird CO_2 freigemacht, u. aus dem Alkalialbuminat ein Eiweißkörper abgeschieden. — 4. Als Ursache der Totenstarre können die folgenden physikalischen Erscheinungen angesehen werden: a) Eine Steigerung des osmotischen Druckes innerhalb der Muskelfasern als Folge der Zertrümmerung des großen Kolloidmoleküls „Gly-

kogen" in zahlreiche Moleküle der Krystalloidsubstanz „Milchsäure". — b) Eine Drucksteigerung durch Entbindung von CO_2 aus Dicarbonat. — c) Abscheidung eines Eiweißkörpers bei der Zers. von Alkalialbuminat durch S. — 5. Die postmortale Wärmebildung ist die notwendige Folge des Neutralisationsvorganges, weil jede Neutralisation exothermisch verläuft.

II. Bezüglich der physiologischen Vorgänge im Muskel: 1. Die Menge der im Muskel gebildeten S. ist abhängig von der Alkalescenz. Beim Sauerwerden wird wahrscheinlich durch Selbststeuerung weitere B. von S. verhindert, und der Glykogenabbau verzögert. — 2. Das Auftreten freier Milchsäure wird durch die Ggw. von Alkalidicarbonat, Dialkaliphosphat und Alkalialbuminat (= Alkalescenz) unter B. von Alkalilactat verhindert. — 3. Das Endprodukt der Verbrennung der Kohlenhydrate im Organismus ist nicht CO_2, sondern Alkalidicarbonat, entstanden durch Oxydation des Lactats. CO_2 entsteht erst durch Einw. von Milchsäure auf das Dicarbonat. — 4. Bei der Erholung wird die Alkalescenz des Muskels durch das Alkalidicarbonat des Blutes wieder hergestellt; das Dicarbonat wird durch Verbrennung von Alkalilactat regeneriert. — 5. Die Alkalien des Muskels können gleichzeitig als automatische Regulatoren des CO_2-Druckes funktionieren. — 6. Zur Druckregulation sind die folgenden chemisch reversiblen Prozesse geeignet:

$$a)\ K_2HPO_4 + CO_2 + H_2O = KH_2PO_4 + KHCO_3;$$
$$b)\ Alb^*)Na + CO_2 + H_2O = AlbH + NaHCO_3.$$

*) Alb = Eiweißkomponente der Albuminate.

7. Der bei Überanstrengung des Muskels und bei orthostatischer Albuminurie im Harn ausgeschiedene Eiweißkörper besitzt ähnliche Eigenschaften, wie die Albuminateiweißkomponente des Muskels. (Biochem. Ztschr. **75**. 101—31. 10/6. [23/3.] München. Pathol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

E. Bataillon, *Neue Untersuchungen über die Befruchtungsmembran bei den Amphibieneiern.* Mit Cyanid behandelte Eier werden für die Unters. des Befruchtungsvorganges für geeignet gehalten, weil ihr von den gewöhnlichen abweichendes Verhalten sich auch bei reifen Eiern, die in der Gesamthöhle des Uterus zurückgeblieben sind, und die ebenfalls keine Schleimhülle haben, findet. Die durch Aktivierung verdickte Dotterhaut verdient die Bezeichnung „Befruchtungsmembran". Ihre Durchlässigkeit ist, wenigstens für gewisse zerstörende Agenzien, vermindert. Die Umwandlung findet in W. und Zuckerlsgg. statt und wird durch neutrale Erdalkalisalze verhindert. Für diese Hinderung kann man weder osmotischen Druck, noch Spezifität, noch Ionenantagonismus ins Feld führen. Sie scheint auf Eigenschaften der Globuline (oder Vitelline) zu beruhen. Sind derartige Substanzen in der Ausscheidung des Eies, so bleiben sie in verd. Neutralsalzlsgg. gelöst, müssen aber mit W. einen Nd. geben, der die Membran imprägnieren u. ihre Eigenschaften ändern würde. Dafür spricht besonders auch die Wrkg. des Leberpankreassaftes (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1910; C. **1914**. II. 496). Jedenfalls ist die Verdickung nur als accessorische Erscheinung zu deuten, da Befruchtung der Eier auch eintreten kann, wenn man den die Verdickung bedingenden Ausstoßungsvorgang ausschaltet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 443—46. 20/3.) SPIEGEL.

Adolf Herrmannsdorfer, *Einige Beobachtungen über die Bedeutung der Lipoide für die Blutgerinnung.* Es wird bestätigt, daß mit Lipoiden reagierende Stoffe im Reagensglase deutlich gerinnungshemmend wirken. Von den geprüften Stoffen kommen eindeutig nur Saponin und ölsaures Na in Betracht. A., Anilin, Essigester, Aceton bewirken störende Veränderungen durch Einw. auf das Eiweiß oder

den Blutfarbstoff, CS_2, Chlf., Xylol und Ä. mischten sich nicht genügend mit dem Blute; dest. W. scheint in kleineren Mengen beschleunigend, in größeren verzögernd zu wirken, ohne daß die Ausschläge die Fehlergrenzen der benutzten Methode überschritten. — Bestätigt wurde ferner, daß mit Ä. oder PAe. extrahiertes Plasma im Reagensglase nur mit starker Verzögerung oder garnicht gerinnt. Dazu gesellt sich als neue Beobachtung, daß mit diesen Mitteln extrahiertes Serum die Gerinnung von n. Blutplasma nicht oder nur sehr verzögert zu erzeugen vermag. — Nach alledem müssen die Lipoide bei der Blutgerinnung eine wichtige Rolle spielen. Diese läßt sich bisher aber nicht scharf umschreiben, besonders ist es nicht angängig, die Lipoide mit einer der bisher für die Gerinnung als wichtig erkannten Substanzen (Thrombokinase usw.) gleichzustellen (vgl. ZAK, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **74**. 1; C. **1914**. I. 400). Hierfür sprechende Versuchsergebnisse anderer konnten nicht bestätigt werden. Es gelang nicht, durch einfachen Zusatz der mit Ä. aus Serum, Erythrocyten oder Gesamtblut ausgezogenen Lipoide oder deren einzelner Fraktionen, noch durch Zusatz von Cholesterin oder Ovolecithin zu dem mit Ä. oder PAe. ausgeschüttelten Plasma oder Serum die Verzögerung oder Aufhebung der Gerinnungsfähigkeit rückgängig zu machen; als Eigenwrkg. dieser Lipoidzusätze zeigte sich vielmehr meist eine leichte Hemmung. Auch fand sich die erwähnte Gerinnungsverzögerung bei Zusatz des mit Ä. ausgeschüttelten Serums nur dann, wenn nach der Ausschüttlung feinste Trübungen im Serum auftraten; gelang es, diese zu vermeiden, so bewirkte der Zusatz eine Beschleunigung der Gerinnung. — Die Beobachtungen fielen stets in gleichem Sinne bei allen untersuchten Blutarten (Kaninchen, Kalb, Rind, Schwein, Pferd, Hund, Hammel) und Plasmaten (NaF-, Hirudin-, $MgSO_4$- und Oxalatplasma) aus. (Biochem. Ztschr. **75**. 1—47. 10/6. [17/3.] München. Patholog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Walther Straub, *Chemischer Bau und pharmakologische Wirksamkeit in der Digitalisgruppe.* Verglichen wurden bezüglich der kleinsten am Ventrikel männlicher Temporarien nach Vergiftung vom Lymphsack noch spezifisch wirksamen Mengen *Digitoxin* Merck, krystallisiertes *Digitoxigenin*, (Kiliani), *Digitalinum verum*, *Digitaligenin*, *Cymarin*, *Cymarigenin*, *Kombéstrophanthin* und dessen Genin *Strophanthidin*. Ganz allgemein ergab sich, daß die Genine schwächer wirken als die zugehörigen Glykoside, und zwar, soweit es sich genau ermitteln ließ (für Digitaligenin ist die Löslichkeit zu gering) annähernd im gleichen Verhältnis, 2 : 1 bis 3 : 1. Eingehender wurden noch die Umwandlungsprodd. des Cymarins geprüft, die durch WINDAUS und HERMANNS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 979. 991; C. **1915**. II. 227. 228) bekannt geworden sind. — *Isocymarigenin* ist fast unwirksam, *Cymarinsäure* etwa 500 mal schwächer wirksam als ihr Lacton Cymarin. — *Cymarigeninbenzoesäureester* wirkt 10 mal schwächer als Cymarigenin. Von wesentlicher Bedeutung erscheint somit die Lactongruppe, für den Grad der Wirksamkeit aber auch die Art der Substitution am H der OH-Gruppe. (Biochem. Ztschr. **75**. 132—44. 10/6. [25/3.] Freiburg i. Br. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Paul D. Lamson, *Die Rolle der Leber bei akuter Polycythämie.* II. *Die Wirkung von Epinephrin und erregenden Reizen auf den Gehalt an roten Blutkörperchen im Blute von Kaninchen.* Während bei Hunden und Katzen die Injektion von Epinephrin eine starke Vermehrung der Blutkörperchenzahl in der Bluteinheit herbeiführte, dieser Effekt aber nach Entfernung der Leber ausblieb (vgl. Journ. Pharm. Therap. **7**. Juli 1915), blieb es auch bei n. Kaninchen ohne diese Wrkg. Das gleiche gilt von erregenden Reizen (lauten Geräuschen u. dgl.). Die Ergebnisse stehen in Einklang mit denen von MAUTNER u. PICK (Münch. med. Wchschr. **62**. 1141; C. **1915**. II. 856) über die Verengerung der Lebercapillaren bei Fleisch-

fressern und das Ausbleiben dieser Wrkg. bei Pflanzenfressern. (Journ. Pharm. Therap. **8**. 167—73. März. [31/3.] Pharmakolog. Lab. der JOHNS HOPKINS Univ.) SPIEGEL.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Kayser, *Beitrag zur Kenntnis der Rumhefen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 181; C. **1915**. II. 1204.) Es war festgestellt worden, daß die Hefen der Art I bei der Vergärung der Rohrzuckermelassen eine größere Menge an höheren Alkoholen liefern, als die Hefen der Art II. Vf. studierte nunmehr die Vergärung von 2 Zuckerrübenmelassen der Ernte 1914/15 und 1915/16 und einer Rohrzuckermelasse von gleichem Zuckergehalt durch die Hefen II u. IV, wobei sich folgendes ergab. Das Verhalten der beiden Hefen war in den 3 Mosten nahezu das gleiche. Die Hefe IV lieferte stets eine bedeutend geringere Menge an höheren Alkoholen; die Verwendung dieser Hefe ermöglicht in der Tat eine Herabsetzung des Nichtalkoholkoeffizienten. Der hohe Gehalt an flüchtigen Säuren erklärt sich durch den Reichtum der Zuckerrübenmelassen an derartigen SS. Wenn man beide Hefen im Gemisch verwendet, so lassen sich durch geeignete Lüftung, Temp. oder Arbeitsweise Schwankungen des Nichtalkoholkoeffizienten von 30—300 mg erzielen. Um ein Vorherrschen der Hefe IV zu erreichen, genügt es z. B., diese Hefe 24 bis 30 Stdn. vor der Hefe II einzusäen, da erstere sich weit langsamer vermehrt als letztere. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 647—49. [25/4.*].) DÜSTERBEHN.

Th. Bokorny, *Die Stickstoffquellen der Hefe.* Vf. untersuchte die Wrkg. verschiedener N-Quellen bei der Ernährung von Hefe. Als N-Quellen haben sich folgende Substanzen bewährt: $(NH_4)_2SO_4$, *Asparagin*, *Asparaginsäure*, *Leucin*, *Tyrosin*. Mit *Glykokoll* wurde das geringste Resultat erzielt. Bei Verwendung von Somatose (Albumose aus Fleisch) als N-Quelle trat sogar eine Trockensubstanzverminderung ein. *Pepton* ist eine vorzügliche N-Nahrung und zugleich auch eine vortreffliche C-Nahrung für Hefe. *Harn* ernährt bei Luftabschluß Sproßpilze nicht, wohl aber bei Luftzutritt, wenn man ihm zur Abhaltung der Spaltpilze 0,5—1% Citronensäure oder Weinsäure zufügt. Zusatz von Glycerin begünstigt die Vermehrung der Sproßpilze bei Luftzutritt sehr beträchtlich. In (9%) Zucker und 0,5—1% Citronensäure enthaltendem Harn findet bei Luftabschluß Hefenbildung, dann aber auch Spaltpilzbildung statt. *Acetamid* dient den Pilzen als N- und C-Nahrung. Zum Schluß erörtert Vf. die technische Herstellung von *Eiweiß* aus Hefezellen. (Chem.-Ztg. **40**. 366—68. 26/4.) SCHÖNFELD.

Carl Lange, *Die Bedeutung der Salze für die spezifische Agglutination.* Stämme des Paratyphus B-Bacillus, die in NaCl-Lsg. ausgesprochen das Phänomen der Spontanagglutination zeigten, waren frei davon in ganz verd. Na_2CO_3-Lsg. In solcher gelang auch die WIDALsche Rk., aber bedeutend schwächer als in physiologischer NaCl-Lsg. Die Agglutination durch NaCl deckt sich in den Erscheinungen im wesentlichen mit der spezifischen Serumagglutination. — Bei den bisherigen Verss., die Bedeutung der Salze für die Agglutination aufzuklären, ist nicht beachtet worden, daß das Agglutinin kein einheitlicher Körper ist, sondern verschiedenen Eiweißfraktionen des Serums angehört, von denen die eine, den Eu- u. Pseudoglobulinen zuzurechnen, im salzfreien Medium ungel. bleibt u. deshalb hier für die Agglutination nicht in Frage kommt. Für diesen Anteil spielt das Salz nur die Rolle, das Eiweiß in Lsg. zu halten, und kann es ebensogut durch Spuren von Na_2CO_3 ersetzt werden. Damit ist aber die Beziehung der Salze zur Agglutination nicht erschöpft; die quantitative Verfolgung der Erscheinungen

zeigte, daß ein Teil des Agglutinins, den Albuminen zuzurechnen, in vollkommen salzfreiem Medium Agglutination hervorrufen kann. Dieser Anteil (Agglutinin II) scheint nicht konstant oder zuweilen nur in geringen Mengen vorhanden zu sein. Für den Rest (Agglutinin III) scheint das Salz hauptsächlich die Rolle zu spielen, daß die sensibilisierten Bakterien gegenüber Neutralsalzen leichter ausflockbar werden, analog den Tonsuspensionen BORDETs.

Die Verss. sprechen gegen die Trennung des Agglutinationsvorganges in zwei Phasen, Bindung von Agglutinin und agglutinabler Substanz, die in salzfreiem Medium verlaufen kann, u. Flockung durch das Salz. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie **24**. I. 587—620. 8/6. 1916. [1/10. 1915]. Dahlem. Kaiser-WILHELM-Inst. f. experiment. Therapie. Bakteriolog. Abt.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Fernand Gaud, *Neue Anwendungsform des Formols für die Desinfektion beim Heere.* Einfache Anordnung, um die in einem Fasse durch allmähliches Eintragen von 40%ig. Formol in eine Lsg. von $KMnO_4$ in W. von 40° erzeugten Dämpfe mittels eines zu einer Spirale mit plattgedrückten und mit Löchern versehenen Windungen geformten Bleirohrs auf die zu desinfizierenden Gegenstände ausströmen zu lassen. Die Spirale befindet sich in einem größeren Faß mit abnehmbarem, durchlöchertem Oberboden. Die angegebene Menge $KMnO_4$ genügt, um mit ca. 5 l Formol 10 Beschickungen eines Halbmudfasses zu desinfizieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 361—63. 6/3. [28/2.*].) SPIEGEL.

C. Galaine und **C. Houlbert**, *Über den Selbstdiffuseur mit Schwefligsäureanhydrid zur Desinfektion und Rattenvertilgung bei Laufgräben, Schiffsräumen und bewohnten Räumen.* Beschreibung eines App. mit Vorrichtung zur Mischung der SO_2 mit der umgebenden Luft. Das Gas tritt aus dem Rezipienten, einer Stahlflasche von 3 mm Wandstärke, durch ein in einem Behälter mit h. W. befindliches Spiralrohr in eine kleine Metalltrommel u. betätigt hier eine Turbine mit 8 Flügeln aus Al, an deren Achse sich oben ein Ventilator mit schräg gestellten Flügeln befindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 363—65. 6/3.) SPIEGEL.

J. Pritzker, *Über biorisierte Milch.* (Vgl. Schweiz. Apoth.-Ztg. **53**. 583; C. **1916**. I. 224.) Vf. beschreibt das LOBECKsche Biorisatorverf. zur Entfernung der pathogenen Keime aus der Milch. Dieses Verf. wird durchaus günstig beurteilt. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **54**. 251—54. 11/5. 265—68. 18/5. Frauenfeld.) DÜSTERBEHN.

H. Becker, *Salatölersatzstoffe und „Fertige Salattunken".* Es werden im wesentlichen die Beurteilung beiderlei Erzeugnisse und damit zusammenhängende Fragen erörtert, sowie kurz der Umfang der Unters., den Vf. für notwendig hält, besprochen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **22**. 145—50. 30/5. [20/5.] Frankfurt a. M.) RÜHLE.

Ed. Spaeth, *Die künstliche Färbung unserer Nahrungs- und Genußmittel. VIII. Wein.* (Vgl. Pharm. Zentralhalle **54**. 733; C. **1913**. II. 1072.) Eine erschöpfende Zusammenstellung der einschlägigen Literatur über die Färbung des Weines, den Nachweis u. die Beurteilung der Färbungen, einschließlich der Gerichtsurteile und deren Begründungen. (Pharm. Zentralhalle **57**. 35—40. 27/1. 45—54. 3/2. 71—75. 10/2. 93—96. 17/2. 109—12. 24/2. 163—69. 16/3. 183—89. 23/3. 223—34. 6/4. 263 bis 268. 20/4.) DÜSTERBEHN.

R. Kobert, *Über Klassifikation, technische und sonstige Bedeutung der Saponine.* Der Vf. weist auf das weitverbreitete V. der *Saponine* in der Pflanzenwelt n. Hinsichtlich ihres Verhaltens gegen essigsaures Blei kann man die Saponine 3 Gruppen teilen: In neutraler Lsg. fallen mit neutralem Bleiacetat die sauren aponine aus; mit Bleiessig fällt ein Teil der neutralen Saponine, während eine itte Gruppe in Lsg. bleibt. Es werden Farbenrkk. zu weiterer Unterscheidung, wie Rkk. zur Feststellung der in den Saponinen enthaltenen Kohlenhydratgruppen ıfgeführt. Der Vf. bespricht die technische und pharmazeutische Bedeutung der aponine, weist auf die Ungiftigkeit u. drüsenanregende Wrkg. der Saponine hin nd macht darauf aufmerksam, daß Saponine in verschiedenen Nahrungsmitteln ne Schaden genossen werden. (Chem. Ind. **39**. 120—25. April 1916. Inst. f. harmak. u. physiol. Chem. d. Univ. Rostock.) JUNG.

Hans Brezina, *Über den Nicotingehalt von Tabakfabrikaten im Zusammenhang it ihrem Stärkegrad.* Sämtliche österreichische Rauchfabrikate wurden auf ihren icotingehalt untersucht. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt. ei Zigarren sind die verschiedenen Stärkegrade im Einklang mit dem Nicotinehalt. (Fachl. Mitt. d. österr. Tabakregie **1915**. 116—20. Chem. Lab. d. österr. abakregie Wien. Sep.) JUNG.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. P. Müller, *Die Magneteisenerzlagerstätten von Cogne (Piemont).* Die metaorphen mesozoischen, stark gefalteten Sedimenten eingeschalteten, gleichfalls metaorphosierten basischen Eruptivgesteine (Serpentine) sind lokal reich an Eisen. ei Cogne werden hierher gehörige Magnetiterzkörper seit dem Mittelalter abgebaut is 1910 40000 cbm reines Cr-freies Magneteisenerz aus Tagebauen). Der festestellte Vorrat beträgt bei einem Durchschnittsgehalt von 60% Fe 2000000 t isen, ist aber auf Grund von neueren Aufschlußarbeiten auf das Dreifache zu chätzen. Genetisch liegen in Cogne vor der Alpenfaltung entstandene, magmasche Ausscheidungen in basischen Eruptivgesteinen vor. (Ztschr. f. prakt. Geogie **23**. 177—86. Dez. 1915. Basel.) ETZOLD.

C. Gäbert, *Die Raseneisenerzlager bei Buchholz, Marklendorf und Mellendorf n unteren Allertal, nördlich Hannover, nebst Bemerkungen über Raseneisenerze im llgemeinen.* Die Lager bilden unter einer nur 10—30 cm starken Decke von Torf der Sand zusammenhängende Flöze von 0,1—0,4 m Mächtigkeit und sehr wechselnder Ausdehnung. Die Gesamtausdehnung wird auf 1 qkm geschätzt. Nach den eigegebenen Analysen steigt der Fe-Gehalt bis auf 46% (66,5% Fe_2O_3). Abbau, ufbereitung u. Rentabilität werden kurz besprochen. (Ztschr. f. prakt. Geologie **3**. 187—94. Dez. 1915. Leipzig.) ETZOLD.

L. W. Winkler, *Der Jodid- und Jodationgehalt des Meerwassers.* (Vgl. Ztschr. angew. Ch. **29**. 68; C. **1916**. I. 992.) Aus den angestellten Unterss. ergibt sich, aß das Meerwasser in merklicher Menge *organisch gebundenes Jod* nicht enthielt, ondern *Jodid-* u. *Jodation*. Der Gesamtjodgehalt beträgt im Liter rund 0,05 mg. Während aber im Meerwasser an der Oberfläche, wo es der Luft u. dem Sonnenicht ausgesetzt ist, Jodation überwiegt, dürfte in großen Tiefen, ohne eine merkche Änderung des Gesamtjodgehaltes, das Verhältnis zwischen Jodat- u. Jodidion ugunsten des letzteren verschoben sein. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 205—7. 16/5. 22/2.] Budapest.) JUNG.

F. Jadin und **A. Astruc**, *Das Mangan in einigen sich dem Zentralgebirgsstock anschließenden Quellen und in einigen Orten der Languedocebene.* (Vgl. S. 108.) Es wird der Mn-Gehalt der 4 Quellen von Condillac (0,090—0,200 mg), von 9 Quellen der Montagne Noire und von 10 Quellen der Languedocebene (0,001—0,400 mg) mitgeteilt. Die neuen Analysenergebnisse bestätigen im allgemeinen die früheren Schlußfolgerungen. Erwähnt sei noch folgendes. Die Mineralwässer der Montagne Noire gehören zur Gruppe der Mineralquellen des Plateau Central. Das gleiche gilt für die Quellen von Condillac. Die Mineralwässer der Languedocebene zeigen keine derartige Gleichmäßigkeit in ihrer Zus., daß man sie zu einer besonderen Gruppe vereinigen könnte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 643—45. [25/4.*].) Düsterbehn.

Louis Gentil, *Rezente Vulkane im zentralen Marokko.* Es handelt sich um zum Teil ophitische oder doleritische Basalte, um Limburgite u. ophitische Labradorite, ferner um hauynführende Nephelinite und Hauynphonolithe, die samt und sonders postmiocänes Alter besitzen, teilweise auch bis in die Jetztzeit reichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 228—31. [7/2.*].) Etzold.

Analytische Chemie.

Philip Wilfred Robertson, *Die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff und Halogen nach dem Chromsäureverfahren.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **107**. 902; C. **1915**. II. 629.) Zur Best. des C einer organischen Verb. erhitzt man die Substanz mit 3 g CrO_3 und 30 ccm H_2SO_4 in einem langsamen O-Strom und läßt das entstehende CO_2 von Natronkalk absorbieren. Will man das CO_2 volumetrisch bestimmen, so legt man zwei Absorptionsröhren mit je 10 ccm etwa 1,3-n. NaOH vor; genauere Ergebnisse erhält man mit einer vorgelegten Barytlsg. von bekanntem Gehalt, die dann mit $^1/_{10}$-n. HCl titriert wird. Das Verf., das sonst nicht besser als die Verbrennung ist, kann mit Vorteil bei schwer verbrennlichen u. explosiven Stoffen und bei geringen Substanzmengen angewendet werden. Um C und Br zusammen zu bestimmen, legt man zwei Absorptionsröhren mit je 10 ccm 1,3-n. NaOH vor und gibt zur ersten noch 2 ccm 2-n. Na_2SO_3; nach beendigter Rk. erhitzt man den Inhalt der Röhren zum Sieden, fügt k. gesättigte $Ba(NO_3)_2$-Lsg. hinzu, titriert das Filtrat mit $^1/_3$-n. HNO_3 in Ggw. von Phenolphthalein, fügt mehr HNO_3 hinzu und bestimmt das Br mit $AgNO_3$ und Thiocyanat. Bei der Best. von Cl und C muß man zwischen ein mit CrO_3 und H_2SO_4 beschicktes U-Rohr, in dem SO_2 zurückgehalten wird, u. die Absorptionsröhren ein kurzes Quarzrohr einschalten, in welchem Chromylchlorid durch Erhitzen zerstört wird. Es liegt nahe, vorhandenen N in der sauren Fl. durch Dest. mit Alkali zu bestimmen; es wurden aber stets zu kleine Werte erhalten. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 215—21. März. [17/2.] London. South Kensington. The Imperial Coll. of Science and Technol.) Franz.

Fritz Hoffmann, *Eine häufige Fehlerquelle bei Generatorgasanalysen.* (Vgl. Chem.-Ztg. **40**. 81 u. Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 41; C. **1916**. I. 721.) Mit Rücksicht auf die bekannten Mängel der Absorption des Kohlenoxyds mittels Kupferchlorürlsg. wird es als wünschenswert bezeichnet, bei der Analyse von Generatorgas ganz auf dieses Reagens zu verzichten u. lieber die *Methode der völlig indirekten Analyse* zu verwenden, d. h. alle drei wesentlichen trennbaren Bestandteile — Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan — durch gemeinsame Verbrennung zu bestimmen. Es wird empfohlen, in einzelnen Fällen durch indirekte Kontrollrechnung wenigstens nachzuprüfen, ob die Absorption des CO vollständig war oder nicht. Im Falle unvollständiger Absorption des Kohlenoxyds mittels Kupferchlorürlsg. findet man

nicht nur um den entsprechenden Betrag zuwenig Kohlenoxyd, sondern gleichzeitig auch um den gleichen Betrag zuwenig Wasserstoff und um den gleichen Betrag zuviel Methan. (Chem.-Ztg. **40**. 412—13. 10/5. Berndorf, N.-Ö.) JUNG.

Richard Emslander, *Die Analyse natürlicher Wässer durch die elektrische Leitfähigkeitsmethode.* Verss. ergaben, daß die Methode von DOROSCHEWSKI und DWORRZANCZYK (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1489; C. **1914**. I. 183) zur *Best. des Trockenrückstandes im Brauwasser* sehr gut geeignet ist. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **39**. 137—40. 29/4. 145—47. 6/5. 153—54. 13/5. Wissenschaftl. Station f. Brauerei. München.) SCHÖNFELD.

L. W. Winkler, *Beiträge zur Wasseranalyse. III.* (II. vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 44; C. **1916**. I. 772.) Die Best. der *Alkalität natürlicher Wässer* kann am genauesten nach dem Verf. von WARTHA erfolgen; ebenso kann bei der Unters. von sehr weichem, natürlichem W., besonders bei der Prüfung destillierten W. auf gelöste Glasbestandteile vorteilhaft nur das Verf. von WARTHA Anwendung finden. Bei eisenhaltigen Wässern versagt jedoch das Verf. Bei dem Verf. von LUNGE muß man von der verbrauchten $^1/_{10}$-n. HCl 0,10 ccm in Abzug bringen, da diese Menge S. nötig ist, um die Endrk. hervorzurufen. Zur Titerstellung der zur *Kalkbest.* benötigten *Kaliumoleatlsg.* wird eine 100° harte Calciumchloridlsg. empfohlen. Es wird ferner eine Vorschrift zur Bereitung einer haltbaren u. den Glasstöpsel nicht einkittenden *Natriumsulfidlsg.* gegeben. Die *jodometrische Sauerstoffbest.* wurde so abgeändert, daß die Berechnungsweise die alte bleibt, und das Titrieren doch in der Sauerstoffflasche selbst ausgeführt werden kann. Um zu entscheiden, ob das im natürlichen W. gelöste Gas *methanhaltig* ist, kann *Isobutylalkohol* Verwendung finden. Zum Abmessen einer Wasserprobe von 100 ccm wird eine Pipette mit Hahn in Vorschlag gebracht. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 218—20. 30/5. [17/4.] Budapest.) JUNG.

I. M. Kolthoff, *Die Wirkung von Neutralsalzen auf Indicatoren.* Vf. untersuchte den Einfluß von *Neutralsalzen* auf die *Indicatorfärbung.* Die an einer verd. und gesättigten CO_2-Lsg. gemachten Beobachtungen sind in der Tabelle I. u. II., (s. S. 278) zusammengestellt. Nach Ansicht des Vfs. beeinflussen Neutralsalze nur in geringem Grade die Dissoziationskonstante von CO_2. Die mit verd. *HCl* angestellten Verss. ergaben, daß die Neutralsalze auf Indicatoren in verd. Lsgg. starker SS. qualitativ denselben Einfluß ausüben, wie in CO_2 Lsg. Die Farbe einer verd. mit 1 ccm Stärkelsg. + 1 ccm KJO_3 + KJ versetzten CO_2-Lsg. wird durch Neutralsalze folgendermaßen beeinflußt (geordnet nach der Intensität der Farbe): NaCl, KCl, ($NaNO_3$, KNO_3), $MgSO_4$, Na_2SO_4, K_2SO_4. Dieselbe Reihenfolge erhält man für verd. HCl-Lsgg. Na-Salze üben demnach einen größeren Einfluß aus, als K-Salze. — *Methylorange* ist für CO_2 nicht empfindlicher in einer gesättigten NaCl-Lsg., vielmehr werden alle alkaliempfindlichen Indicatoren unter dem Einfluß von NaCl und KCl etc. mehr säureempfindlich. Auch auf *Methylviolett* üben Neutralsalze einen starken Einfluß aus, und zwar nach der sauren Richtung hin. Sehr groß ist der Einfluß von Neutralsalzen auf *Kongo*; $^1/_{50}$-n. mit NaCl gesättigte H_2SO_4-Lsg. wird durch Kongo rot gefärbt. 1% NaCl macht Kongo als Indicator unbrauchbar. Die mit *Azolithmin*, *Rosolsäure* u. *Lackmus* in wss. Lsg. erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle III. zusammengestellt. In der Tabelle IV. sind die am *Phenolphthalein* in Lsgg. von NH_3, $Mg(OH)_2$ und Pyridin gemachten Beobachtungen wiedergegeben. (Chemisch Weekblad **13**. 284—97. 11/3. Utrecht. Pharm. Lab. der Univ.) SCHÖNFELD.

Tabelle I.

Indicator	Ohne Salz + 5 ccm W.	NaCl	$NaNO_3$	Na_2SO_4	$NaClO_3$	KCl	KNO_3	K_2SO_4	$KClO_3$	$MgSO_4$	$CaCl_2$
Dimethylgelb (Dimethylaminoazobenzol)	gelb bis gelborange	saure Farbe	sauer	alkal.	sauer	sauer	rosarot	alkal.	wenig alkal.	alkal.	stark sauer
Methylorange	Zwischenfarbe	stark sauer	stark sauer	etwas alkal.	sauer	sauer	Zwischenfarbe	„	alkal.	Zwischenfarbe	stark sauer
Kongo	„	In allen Lsgg. gelbrot, also alkal.									

Tabelle II.

Methylrot	(Ohne Salz) Zwischenfarbe	sauer	sauer	alkal.	sauer	sauer	etwas sauer	etwas alkal.	alkal.	alkal.	alkal.
p-Nitrophenol	schwach gelb	etwas sauer	schwach sauer	alkal.	schwach sauer	schwach sauer	etwas sauer	alkal.	„	„	„
Alizarinsulfosaures Na	Zwischenfarbe	etwas sauer	schwach alkal.	stark alkal.	schwach sauer	schwach sauer	wenig alkal.	„	„	„	stark alkal.
Azolithmin	sauer	Alle nach der alkal. Seite hin.									

Tabelle III.

5 ccm Salzlsg. + 5 ccm ausgekochtes W.

	+ 5 ccm W.	NaCl	$NaNO_3$	Na_2SO_4	$NaClO_3$	KCl	K_2SO_4	$KClO_3$	$MgSO_4$	$CaCl_2$
Azolithmin	Zwischenfarbe	Alle nach der alkal. Seite hin								
Rosolsäure	„	geringer Unterschied	Alle wenig nach der alkal. Seite hin							
Lackmus	„	Alle sehr wenig nach der alkal. Seite hin.								

Tabelle IV.

Phenolphthalein	Zwischenfarbe	5 ccm $Mg(OH)_2$-Lsg. + 5 ccm Salzlsg. Durch Na-Salze schwächer nach der alkal. Seite, als durch K-Salze	sauer	sauer
Phenolphthalein	Zwischenfarbe	5 ccm verd. NH_3-Lsg. + 5 ccm Salzlsg. wie bei $Mg(OH)_2$	sauer	sauer
Phenolphthalein	Zwischenfarbe	5 ccm Pyridinlsg. + 5 ccm Salzlsg. Alle nach der alkal. Seite hin	stark alkal.	sehr stark alkal.

J. F. Sacher, *Seife als Indicator bei maßanalytischen Bestimmungen.* (Seifenfabrikant **36**. 289—90. 26/4. — C. **1916**. I. 587.) SCHÖNFELD.

O. Tunmann, *Beiträge zur angewandten Pflanzenmikrochemie. XIV. Über den Nachweis des Crocetins.* Die vorliegende Unters. bezweckte in erster Linie die Auffindung von Rkk., welche eine Unterscheidung des Crocetins von anderen Carotinoiden, besonders vom Carotin im engeren Sinne, gestatten. Zu diesen Rkk. wurde ein Safranpulver benutzt. — Als diagnostisch brauchbar erwies sich das *Coniincrocetin*, gewonnen durch Aufstreuen von Pulver auf einen Tropfen W., Zusatz einer 1‰ig. wss. Coniinlsg. und Erwärmen. Schon während des Eintrocknens bilden sich tiefgelbe, stets einzeln liegende, bis 70 μ lange, prismatische Nadeln von gerader Auslöschung. — Die Herst. der Na- und K-Verb. des Crocetins nach dem makrochemischen Verf. von DECKER gelang am Objektträger nicht. Natriumcrocetin läßt sich am Objektträger am besten durch 3—5 Min. langes Aufkochen von Safranpulver mit 10%ig. wss. Sodalsg. erhalten. Während des Eintrocknens erscheinen hellgelbe Sphärite, die nach einigen Tagen zum größten Teil in Drusen übergehen. Zusatz von A. fördert die Krystallbildung. Die Darst. des Kaliumcrocetins geschieht in der Weise, daß man eine Messerspitze voll Safranpulver auf dem Objektträger mit einem großen Tropfen W. 1—2 Min. erwärmt, alsdann einen gleichgroßen Tropfen alkoh. Kalilauge zusetzt und das Deckglas auflegt. Es scheidet sich zunächst ein kupferroter Nd. aus, der aus kleinen Tröpfchen besteht, nach einigen Tagen kleinkörnig wird, aber niemals Krystalle liefert. Außerdem bilden sich chromgelbe, ölige Massen, die bereits in 1—2 Stdn. in gut ausgebildete, gelbe Drusen und Sphärite übergehen. Die erwähnten kupferroten Tröpfchen bestehen aus Carotin, die gelben Krystalle dagegen aus Kaliumcrocetin. Letzteres ist in W. ll., während das durch die Kalilauge ausgeschiedene Carotin unter Deckglas von W. kaum angegriffen wird. In den Pollenkörnern bilden sich nur rote Tröpfchen, niemals gelbe Krystalle.

Aus der rötlichen Lsg. des Crocetins in verd. Pyridin (1 + 1) bilden sich beim Eintrocknen rotbraune, verwachsene Rauten. Die Krystallbildung erfolgt im Laufe einiger Tage. Die Krystalle befinden sich stets im Präparat, niemals am Deckglasrande; sie sind in W. und A. ll. Die Darst. von *Anilincrocetin* gelingt am Objektträger ausgezeichnet; sie ist die beste Rk. des Crocetinnachweises. Safranpulver wird unter Deckglas in Anilin bis zur Blasenbildung 2—3 Minuten erwärmt. In 10—12 Stdn. entstehen zahlreiche dunkelrote, in Rotbraun polarisierende, bis 70 μ lange Sphärite, langsam l. in A. und Glycerin. — Wird Safranpulver mit stark verd. Natronlauge unter Deckglas erwärmt, mit Benzoylchlorid versetzt u. bis zur Blasenbildung aufgekocht, so scheiden sich nach dem Eintrocknen feine, blaßgelbe und gelbbraune, zu Büscheln und Pinseln vereinigte Nadeln aus. (Apoth.-Ztg. **31**. 37—38. 20/5.) DÜSTERBEHN.

A. Thiel und **E. Meyer**, *Über die Titration von Jod und Jodiden mit arseniger Säure.* Bei der Nachprüfung des Verf. zur *Titration von Jod und Jodiden* von J. MÜLLER und G. WEGELIN (Ztschr. f. anal. Ch. **53**. 20; C. **1914**. I. 186) kamen die Vff. zu dem Resultat, daß die exakte Titration nach dem Verf. keine Schwierigkeit bietet, wenn man den „Säuregrad“ (vgl. WASHBURN, Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 31; C. **1908**. I. 2059) zwischen 6,5 und 7,5 hält. Die Vff. stimmen mit WASHBURN darin überein, daß es zweckmäßiger ist, die günstige Säurestufe durch Borat- oder Phosphatmischungen herzustellen als durch Bicarbonat und Kohlensäure. (Ztschr. f. anal. Ch. **55**. 177—85. 31/3. Abt. f. physik. Chemie beim Chem. Inst. d. Univ. Marburg a. L.) JUNG.

Otto Nolte, *Über die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.* (II. Mitteilung.) (I. Mitt. vgl. Ztschr. f. anal. Ch. **54**. 259; C. **1915**. II. 99.) Durch Unterss. sollten die Ursachen festgestellt werden, welche die *Wrkg. des Zuckerzusatzes* bei der Zers. nach KJELDAHL bedingen. Von verschiedenen in Betracht gezogenen Gründen wurde zunächst untersucht, ob das bei der Zers. des Zuckers sich bildende SO_2 die Ursache der beobachteten Erscheinung ist, und zwar wurde der Zucker durch anorganische Stoffe ersetzt die ebenfalls SO_2 aus H_2SO_4 bilden. Bei Verwendung von Hg zeigt sich ein großer Stickstoffverlust, der nach den angestellten Betrachtungen auf die hohe Konz. der Lsg. beim Aufschluß zurückzuführen ist. Bei Anwendung von Kupfer an Stelle von Hg treten bei einer großen Zahl organischer Verbb. die gleichen Erscheinungen auf wie beim Zusatz von Zucker, so daß aus den angegebenen Tatsachen folgt, daß bei der Zers. gewisser organischer Stoffe das sich bildende SO_2 von einigem Einfluß auf die Ammoniakbildung ist. Ferner wurden auf die in der 1. Mitteilung beschriebene Art noch einige Substanzen geprüft. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Ztschr. f. anal. Ch. **55**. 185 bis 189. 31/3. Agrikulturchem. Inst. Göttingen.) JUNG.

Paul Kroll, *Über die Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in der Thomasschlacke.* In Diagrammen ist die Wrkg. von *Sandzusatz* auf die Löslichkeit der Phosphorsäure in der Thomasschlacke veranschaulicht. Durch Sandzusatz wird die Citratlöslichkeit durchschnittlich um 1% erhöht. Weitere Unterss. haben ergeben, daß die lösl. Phosphorsäure der Thomasschlacke das Bestreben hat, trotz verschiedenen Gehaltes des Prod. an P_2O_5 für eine gegebene Schlackenart konstant zu bleiben. Bei Sandschlacke ist die Konstante etwa bei 18,50, bei Normalschlacke bei etwa 17,30 zu suchen. Bei niedrigem Phosphorgehalt der Schlacke sind die Verluste an l. Phosphorsäure allem Anschein nach geringer als bei hohem Gehalte. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 199—200. 9/5. [18/3.] Luxemburg.) JUNG.

A. Massink, *Nachweis von Mangan.* Die von TAVERNE (Chemisch Weekblad **13**. 269; C. **1916**. I. 1269) beschriebene Rk. von $KMnO_4$ mit KJ und verd. Lauge ist in der Wasseranalyse bereits bekannt. (Chemisch Weekblad **13**. 383—84. 18/3. Utrecht.) SCHÖNFELD.

Bohuslav Brauner, *Über die Titration mit Permanganat in stark alkalischer Lösung.* (*Eine maßanalytische Studie.*) Es wurde untersucht, wie die *Oxydationswrkg. des Permanganats* in stark alkal. Lsg. auf verschiedene Kationen, bezw. Anionen erfolgt, wie sich das Mn^{VII} hierbei reduziert, und welches die *Oxydationsprodd.* sind. Wie sich aus den Resultaten der ausgeführten Verss. ergibt, findet die Reduktion des Mn^{VII} zu Mn^{II} bei der Einw. von Permanganat nicht nur bei der üblichen Titration in s. Lsg. statt, z. B. bei der Einw. auf Eisen, Oxalsäure usw., sondern die Rk. verläuft vorwiegend, auch wenn das Permanganat in saurer Lsg. auf ein derart energisches Reduktionsmittel, wie arsenige S. oder deren Salze ein, wirkt. Dabei verläuft die Rk. bei der arsenigen S. in saurer Lsg. zum kleinen Teil auch unter Reduktion des Mn^{VII} zu Mn^{III}. Die gleiche Rk. tritt auch bei der Oxalsäure ein, wenn eine niedrigere Temp. oder ein Mangel an H_2SO_4 herrscht, u. wenn der Zusatz von $KMnO_4$ zu rasch geschieht, ferner bei der tellurigen S. in saurer Lsg., d. h. in Ggw. freier H_2SO_4. Jedoch verläuft bei der arsenigen S. die Rk. in diesem Sinne ausschließlich auch in alkal. Lsg., wenn die Wrkg. eines Elektrolyts (K_2SO_4) das anwesende kolloidale $Mn(OH)_3$ in die Form eines Nd. überführt und dadurch die weitere Einw. des $KMnO_4$ auf dieses Hydrat verhindert wird. Wenn dagegen das gebildete $Mn(OH)_3$ als Kolloid in Lsg. verbleibt, so verläuft die Rk. quantitativ unter Reduktion des Mn^{VII} zu Mn^{IV}. Diese Reduktion

ndet statt bei folgenden Kationen und Anionen: $Mn^{\cdot\cdot}$, $Tl^{\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot}$, bezw. $_2O_3'''$, $Se^{\cdot\cdot}$, bezw. SeO_3'', $Te^{\cdot\cdot}$, bezw. TeO_3'', $Fe^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$ u. $Ni^{\cdot\cdot}$. Beim Mangan wird owohl durch die Oxydation des Mn^{II} als auch Reduktion des Mn^{VII} das MnO_2-Hydrat ebildet; auch die anderen Kationen, bezw. Anionen reduzieren das Mn^{VII} zu Mn^{IV}, esp. das Permanganat zu MnO_2. Nur die arsenige S. kann in der ersten Reaktionshase das Permanganat zu Mn^{III}, resp. zum Mn_2O_3-Hydrat reduzieren. Beim Thallium ird das Tl_2O_3 gebildet, und so erfolgt die möglichst vollständige Oxydation. Dasselbe vollzieht sich beim Cerium, wobei das CeO_2 entsteht. Beim Blei erfolgt nur ine teilweise Oxydation zum Oxyd, welches dann etwas mehr Sauerstoff als $b_3O_4 = PbO + PbO_2$ enthält. Beim Selen tritt die vollständige Oxydation der elenigen S. zur Selensäure, bezw. zum SeO_3''-Anion ein. Beim Tellur findet ebenalls eine vollständige Oxydation der tellurigen S. zur Tellursäure, bezw. TeO_4''-nion statt. Beim Eisen erfolgt die Oxydation zum $Fe(OH)_3$. Beim Ni ist die xydation in schwach alkal. Lsg. gering, und das entstandene Oxyd besitzt die ormel $Ni_{10}O_{11}$; dagegen ist bei Ggw. überschüssiger OH'-Ionen das Oxydationsrod. ein Oxyd, welches sich der Ni_2O_3-Formel nähert. Beim Kobalt entsteht in gw. einer hinreichenden Menge von OH'-Ionen ein Oxyd, welches etwas mehr auerstoff (etwa Co_6O_{10}) enthält, als der Co_2O_3-Formel entspricht. Beim Praseodym n Ggw. von Cerium, beim Kupfer in Ggw. von Arsen und beim Silber erfolgte eine höhere Oxydation über die ursprüngliche Stufe hinaus. Für Arsen u. Tellur n schwach alkal. Lsg. wurde eine Methode zur raschen und genauen Best. ausearbeitet, welche darin besteht, daß sich in der stark braun gefärbten kolloidalen sg. des MnO_2-Hydrats das Ende der Rk., d. h. die Ggw. des geringsten Überchusses an Permanganat mittels eines kleinen Taschenspektroskops leicht erkennen äßt. (Ztschr. f. anal. Ch. **55**. 225—67. 26/4. Analyt.-anorgan. Lab. des chem. Inst. ler K. K. böhm. Univ. Prag.) JUNG.

E. Valenta, *Rascher Nachweis von Chlorsilber in lichtempfindlichen, photographischen Halogensilberschichten.* Läßt man auf *Chlorsilber* eine Lsg. von *gelbem Blutlaugensalz* einwirken, so bildet sich *Ferrocyansilber*, eine unl. Verb., die von HNO_3 zu orangerotem *Ferricyansilber* oxydiert wird. Brom- und Jodsilber werden nicht verändert. Dies Verhalten des Chlorsilbers kann zum Nachweis von Chlorsilber in lichtempfindlichen, photographischen Halogensilberschichten benutzt werden. Die zu untersuchenden Präparate dürfen keine l. Silbersalze enthalten. Ferrocyansilber läßt sich auch leicht durch Behandlung mit Bromkaliumlsg. nachweisen, wobei Ferrocyankalium in Lsg. geht. Der Nachweis müßte dann durch Betupfen mit einem Gemisch von Eisenchlorid- und Bromkaliumlsg. geführt werden. Durch Verss. wurde aber festgestellt, daß beim Behandeln von Bromsilber mit Ferrocyankaliumlsg. unter dem Einfluß des Lichtes sich stets kleine Mengen von Ferrocyansilber bilden, weil das Licht eine Reduktion des Bromsilbers unter Abspaltung von Br bewirkt, welches das Ferrocyankalium zu Ferricyankalium oxydiert. Dieses wirkt auf die entstandenen Silberspuren unter B. von Ferrocyansilber und Ferrocyankalium ein. Daher müßte der Nachweis von Ferrocyansilber mit Bromkaliumlösung bei Ausschluß des Tageslichtes vorgenommen werden. Es wird daher empfohlen, die weniger empfindliche Salpetersäurereaktion zum Nachweis zu benutzen. (Chem.-Ztg. **40**. 398. 6/5.) JUNG.

P. E. Spielmann und **E. G. Wheeler**, *Die Untersuchung von Handelsbenzolen.* Das Verf. ist eine Verb. der Dest. mit Best. der D. von Destillat u. ursprünglicher Fl. Die Ergebnisse sind aus einer beigegebenen Kurventafel zu entnehmen. An Bestandteilen werden berücksichtigt Bzl., Toluol, CS_2 u. Paraffin. CS_2 wird entfernt durch Behandeln einer Probe des Handelsbenzols wie üblich mit alkoh. KOH;

der Gehalt an CS_2 ergibt sich dann aus dem Unterschied der D.D. vor und nach Entfernung des CS_2. Die Menge des *Toluols* wird angezeigt aus der Menge des Destillats, das man erhält, wenn man 100 ccm der Probe bis auf 90° abdestilliert. Der Gehalt an *Paraffin* wird gefunden aus dem Unterschied der D.D. einer der vorliegenden entsprechenden Bzl.-Toluolmischung u. der ursprünglichen Probe. Das *Bzl.* wird aus der Differenz bestimmt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 396—99. 15/4 [6/3.*].) RÜHLE.

F. Boericke, *Zur Färbung mikroskopischer Präparate von Kakaopulver.* (Vgl. S. 161.) Zur Färbung der fraglichen Präparate wird folgende Lsg. vorgeschlagen. Zu einem Gemisch von 35 g Glycerin von 30° Bé. und 15 g W. läßt man 1 ccm ZIEHLscher Carbolfuchsinlsg. (1 g Fuchsin, 10 ccm A., 5 g Carbolsäure, 100 g W.) fließen und setzt tropfenweise unter ständigem Rühren 2 ccm einer 1%ig. wss. Pikrinsäurelsg. zu. Bringt man nun auf einen erkalteten, auf dem Objektträger unter Zuhilfenahme einer angeheizten Asbestplatte weiß eingetrockneten Tropfen des Nd. einer nach der Klärung mit Javellewasser stark mit W. verd. Aufschwemmung von entfettetem, schalenhaltigem Kakaopulver einen kleinen Tropfen der Farbstofflsg., breitet ihn auf der eingetrockneten Stelle, ohne diese zu berühren, aus und bedeckt nun mit dem Deckglas, so bemerkt man sofort oder nach kurzer Zeit folgendes. Bei hellem, durchfallendem Lichte u. etwa 50-facher Vergrößerung treten überhaupt nur die rot angefärbten Gewebeteile sichtbar hervor. Erst bei größerer Abblendung und etwa 150-facher oder noch stärkerer Vergrößerung erscheint die Kakaostärke, und zwar durchsichtig, schwach glänzend und ungefärbt. Dagegen sind die kleinen und großen Spiralgefäße, die aufgerollten Spiralen, so wie ihre Trümmer, die Wände der Stein- und Epidermiszellen, die schlauchartigen Zellen der inneren Epidermis der Schale lebhaft rot, die MITSCHERLICHschen Körperchen und das Kotyledonengewebe dunkelrosa angefärbt.

Aber nicht nur die Kakaostärke, sondern auch die Stärkekörner vieler anderer Cerealien, Leguminosen u. sogar der Gewürze bleiben bei Anwendung der obigen Farblsg. auf das mkr. Präparat ungefärbt, während sich die Zellgewebe unterschiedlich rot anfärben. Wegen der weiteren Verwendbarkeit der Färbung vgl. das Original. (Pharm. Zentralhalle **57**. 339—41. 18/5. Dresden.) DÜSTERBEHN.

G. Frerichs, *Die Prüfung des Walrats.* Die Prüfungsvorschriften des Arzneibuches für Walrat erfüllen, wie Vf. ausführt, nicht ihren Zweck. Besser als nach den Vorschriften des D. A. B. läßt sich Stearinsäure in Walrat durch die HAGERsche Probe mit Ammoniakfl. nachweisen. Man erhitzt 1 g Walrat mit 10 ccm Ammoniakfl. in einem Reagensrohr, bis der Walrat geschmolzen ist, schüttelt gut durch, läßt erkalten und filtriert. Das Filtrat darf beim Ansäuern mit verd. HCl keine Ausscheidung geben. 1% Stearinsäure gibt hierbei noch eine deutliche Trübung. Bei einem älteren Muster versagte die Probe, weil das Filtrat nicht klar zu erhalten war, sondern milchig trübe blieb. — Für die Probe auf Paraffin ist absol. A. zu verwenden. Mit dieser Probe ließe sich sehr gut eine Best. des Säuregehaltes verbinden. 0,5 g Walrat müssen in 25 g sd. absol. A. völlig l. sein (Prüfung auf Paraffin). Die Lsg. darf durch Phenolphthaleinlösung nicht gerötet werden (Abwesenheit von Alkali); sie darf bis zur Rötung höchtens 0,1 ccm $^1/_{10}$-n. Kalilauge verbrauchen. Es wäre festzustellen, wieweit der Säuregehalt des Walrats bei der Aufbewahrung zunimmt. Eine Beimengung von Stearinsäure würde sich bei der Best. des Säuregehaltes sofort zu erkennen geben. Vielleicht wäre auch eine Best. der VZ. angebracht. (Apoth.-Ztg. **31**. 209—10. 6/5. Bonn.) DÜSTERBEHN.

O. Tunmann, *Verfälschter Safran.* Vf. fand in einem als garantiert rein bezeichneten Safranpulver aus Südfrankreich zahlreiche Bruchstücke der Antheren

wände, ohne daß aber in dem Pulver eine entsprechende Menge von Pollenkörnern enthalten war. Hieraus muß gefolgert werden, daß die Staubfäden zunächst gesondert von den Narben gesammelt, durch Absieben von den Pollenkörnern befreit und dann erst mit den Narben vereinigt und getrocknet wurden. Es wird die Frage zu prüfen sein, ob es nicht ganz allgemein richtiger ist, die Bruchstücke der Antherenwände und nicht die Pollenkörner zu zählen. — Die Schwefelsäurerk. wird auch von den Antherenwänden in einer von den Narben kaum zu unterscheidenden Farbe gegeben. Die Rk. beruht hier einerseits auf der Ggw. von Carotin, andererseits auf einer wahrscheinlich beim feinen Vermahlen des Pulvers vor sich gehenden Auffärbung mit dem Safranfarbstoff der Narben. — Die Färbekraft des Pulvers entsprach den — zu niedrig bemessenen — Ansprüchen des Deutschen Arzneibuches. (Apoth.-Ztg. **31**. 230—31. 17/5.) DÜSTERBEHN.

Walter, *Die Wertbestimmung der Sublimatpastillen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Fehlerquellen.* Das Gewicht der Pastillen ist vorher festzustellen. Es darf nicht weniger als 0,95 u. nicht mehr als 1,05 g betragen. Der Sublimatgehalt soll nicht unter 48% heruntergehen und 51% nicht übersteigen. Die Prüfungsmethode des D. A. B. 5 gibt gegenüber der Methode von SASSE (Pharmaz. Ztg. **1887**. 740) um etwa 2% zu niedrige Werte, ist also noch verbesserungsbedürftig. Das Verf. von SASSE ist nicht mehr verwendbar, wenn der Sublimatgehalt der Pastillen unter 20% liegt, die Pastillenlösung also nicht mehr als 2% $HgCl_2$ enthält. Man löst einerseits 10 Pastillen in W. zu 100 ccm, andererseits 1 g zuvor getrocknetes KJ in W. zu 100 ccm, mißt von letzterer Lsg. 40 ccm ab und titriert auf schwarzem Untergrunde mit der filtrierten, aber nicht mit Tierkohle entfärbten Pastillenlsg., bis die Ausscheidung von HgJ_2 nicht mehr in Lsg. geht. Ein Verbrauch von 16,1 ccm der Pastillenlsg. entspricht 5 g $HgCl_2$, also einem Sublimatgehalt von 50%. (Pharmaz. Ztg. **61**. 298—99. 6/5. Stettin.) DÜSTERB.

G. Frerichs, *Zur Prüfung der Gelatine auf schweflige Säure.* Die Unsicherheit der vom Arzneibuch vorgeschriebenen Probe rührt in erster Linie von der Art des Anfeuchtens des Kaliumjodatstärkepapiers her. Taucht man nämlich den Papierstreifen mit dem unteren Ende in W. ein, so drängt das aufsteigende W. das in Lsg. gehende KJO_3 vor sich her, und die Blaufärbung durch die Einw. der SO_2 tritt nur an der Grenze des angefeuchteten Teiles auf. Feuchtet man das Papier mit der Spritzflasche etwa von der Mitte her nach unten an, so wird das KJO_3 nach oben und unten gedrängt, und die Blaufärbung tritt an der unteren Kante des Papieres auf, sowie oben an der Grenze, wenn das Papier zum Teil noch trocken geblieben ist. Empfehlenswert ist, ein Papier mit der zehnfachen Menge KJO_3 nach JUNGCLAUSEN zu verwenden, oder das Papier nur mit 1%ig. Stärkelsg. zu tränken, zu trocknen u. erst bei Bedarf mit einer frisch bereiteten KJO_3-Lsg. (0,01 g in 10—12 Tropfen W.) anzufeuchten. Dann kann das Papier völlig angefeuchtet werden. — Bei längerer Einw. von größeren SO_2-Mengen kann auch bei dem stärkeren Papier die Blaufärbung wieder verschwinden. Bei erneutem Befeuchten des Papiers mit KJO_3-Lsg. tritt die Blaufärbung durch Einw. der entstandenen HJ auf KJO_3 wieder ein. Man erwärme den Kolben nach Anbringung des Papierstreifens nur so lange, bis die Fl. h. geworden ist. (Apoth.-Ztg. **31**. 223. 13/5. Bonn.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Henry E. Armstrong, *Die Verbindung der Interessen der angewandten und reinen Chemie in einer staatlichen Zusammenfassung der die einzelnen Zweige der*

Chemie vertretenden Körperschaften. Vf. führt seine früheren Darlegungen (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 220; C. **1916**. I. 1102) weiter aus im Hinblick auf die Herbeiführung einer engen Verb. u. gegenseitigen Anregung von chemischer Wissenschaft und Industrie. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 400—1. 15/4. [3/4.*].) RÜHLE.

Hans Hermann Dietrich, *Schwebe- und Hängebahnen in der chemischen Industrie.* Beschreibung verschiedener Anlagen mit Abbildungen. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 201—5. 16/5. [17/3.].) JUNG.

H. von Kéler, *Die wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Großindustrie im Jahre 1915.* Nachtrag zu dem zusammenfassenden Bericht (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 119; C. **1916**. I. 908). (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 208. 16/5. [27/4.] Leverkusen.) JUNG.

H. Grossmann, *A. W. Hofmanns Rückkehr nach Deutschland und die Entwicklung der chemischen Industrie in England und Deutschland.* Biographische und historische Notizen. (Chem.-Ztg. **40**. 421—22. 13/5. Berlin.) JUNG.

Paul Meißner, *Über die Bestimmung des Teilinhaltes liegender Kessel.* Anleitung zur Ausführung einer solchen Best. mit Angabe eines Beispiels. (Chem.-Ztg. **40**. 399. 6/5. Leipzig-Kleinzschocher.) JUNG.

Bernhard Osann, *Der Wärmehaushalt des Hochofens, die Reduktionsziffer von Eisenerzen und die Vorausbestimmung des Brennstoffverbrauchs.* An der Hand einiger Wärmebilanzen werden die Verschiedenheiten des Brennstoffverbrauchs erläutert. Die Anteilziffer der indirekten Reduktion spielt dabei eine geringe Rolle, weil sie ziemlich konstant bei allen Hochofenbetrieben ist. Zuletzt wird ein Verf. angegeben, den Brennstoffverbrauch eines Hochofens vorauszubestimmen. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Stahl u. Eisen **36**. 477 bis 484. 18/5. 530—36. 1/6. Clausthal.) GROSCHUFF.

Rudolf Stotz, *Beitrag zur Theorie des Temperprozesses.* Wird beim *Tempern von Gußeisen* die während des Prozesses ausgeschiedene *Temperkohle* vergast, so bilden sich keine Hohlräume, die den Abmessungen derselben genau entsprechen, sondern die Ferritkörner schließen sich zum größten Teil wieder zusammen, wobei allerdings das Gefüge sehr stark aufgelockert bleibt. Der im Innern eines mittelstarken Gußstückes etwa ausgeschiedene *Graphit* kann auch durch zweimaliges Tempern nicht entfernt werden; der am Rand befindliche ist (wenn auch schwer) oxydierbar, wobei die Ferritkörner (unter starker Gefügeauflockerung) den entstehenden Hohlraum ebenfalls wieder auszufüllen suchen. Der Temperprozeß kann sowohl entsprechend der Theorie LEDEBURS, als auch entsprechend der Theorie WÜSTS geführt werden. In letzterem Fall besitzt der getemperte Guß (infolge der starken Temperkohleausscheidung) eine geringere D. als in ersterem Falle. Die Theorie von LEDEBUR ließ unberücksichtigt, daß wohl in der Hauptsache die in das Gußstück eindringende CO_2 den Kohlenstoff vergaste, während die von WÜST nicht berücksichtigte, daß auch eine *Entkohlung* ohne vorhergehende B. von Temperkohle erfolgen kann. Die von WÜST bestrittene „Wanderung des Kohlenstoffs" ist von großer Bedeutung (besonders in der Abkühlungsperiode), wenn auch nicht in dem Maße, wie es LEDEBUR während des ganzen *Glühfrischprozesses* angenommen hat. (Stahl u. Eisen **36**. 501—6. 25/5. Kornwestheim b. Stuttgart.) GROSCHUFF.

Leopold Radlberger, *Bericht über die Fortschritte in der Rübenzuckerindustrie im Jahre 1915.* Zusammenfassender Bericht über die Fortschritte auf landwirt

schaftlichem, technischem, analytischem und chemischem Gebiete dieser Industrie. (Österr. Chem.-Ztg. **19**. 98—102. 1/6.) RÜHLE.

Robert Cohn, *Spiritus aus Holz.* Vf. bespricht die Gewinnung von Sulfitsprit aus den Ablaugen der Zellstoffabriken unter Hinweis auf die Abhandlung von E. HÄGGLUND über: „Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol". (Pharmaz. Ztg. **61**. 261—62. 19/4. Berlin.) DÜSTERBEHN.

H. Schönfeld, *Zur Ölhärtung in Gegenwart von Nickelborat.* Bemerkungen zu den Angaben von BOSSHARD u. FISCHLI (Ztschr. f. angew. Ch. **28**. 365; C. **1915**. II. 1335) über die katalytische Wrkg. des Ni-Borats. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 39—40. 1/2.) SCHÖNFELD.

W. Normann, *Beiträge zur Kenntnis der Fetthärtung.* Die von SIEGMUND u. SUIDA (Journ. f. prakt. Ch. [2] **91**. 442; C. **1915**. II. 247) und von ERDMANN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **91**. 469; C. **1915**. II. 443) gegen die Angaben von MEIGEN und NORMANN (vergl. Chem.-Ztg. **39**. 576; C. **1915**. II. 929) erhobenen Einwände werden zurückgewiesen. Es wird vom Vf. bewiesen, daß ohne Ggw. des freien Metalles eine Fetthärtung nicht stattfindet. (Chem.-Ztg. **40**. 381—83. 3/5.) SCHÖNF.

W. Fahrion, *Fetthärtung.* Zusammenfassender Bericht über die Geschichte u. die Verff. zur katalytischen *Fetthärtung*, über die Eigenschaften der gehärteten Fette und ihre Verwendung in der Industrie und zur Ernährung. (Die Naturwissenschaften **4**. 283—87. 26/5. 291—96. 2/7. Feuerbach-Stuttgart.) SCHÖNFELD.

J. Klimont, *Die technische Apparatur beim Fetthärtungsprozeß.* Vf. schildert die bei der *Hydrogenisation von Fetten* gebräuchlichen Apparate. (Chem. Apparatur **3**. 25—29. 10/2. 39—42. 25/2.) SCHÖNFELD.

W. Herbig, *Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette, Öle und Wachsarten für das Jahr 1915.* Bericht über die wissenschaftlichen und technischen Arbeiten auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachsarten, der Seifenfabrikation usw. (Seifenfabrikant **36**. 237—40. 5/4. 258—60. 12/4. 274—75. 19/4. 290—92. 26/4. 310—12. 3/5. 325—26. 10/5. 341—42. 17/5. 358—59. 24/5. 374—76. 31/5. 393—94. 7/6. Chemnitz.) SCHÖNFELD.

S. Rabow, *Verwertung des Maikäfers zur Fettgewinnung.* Der Vf. macht darauf aufmerksam, daß *Maikäfer* 2% leicht darzustellendes *Fett* enthalten. Im Anschluß hieran wird darauf hingewiesen, daß die Futtermittelzentrale in Wien auch die Verwertung des Maikäfers als Futtermittel empfiehlt, sowohl in frischem als auch in getrocknetem Zustande. (Chem.-Ztg. **40**. 401. 6/5. [April.] Lausanne.) JUNG.

A. Kolb, *Seifenersparnis bei Anwendung von Permutit.* Vf. schildert die Vorteile der *Wasserenthärtung mit Permutit* für die Wäscherei. (Deutsche Parfümeriezeitung **2**. 161—64. 15/5. Berlin.) SCHÖNFELD.

W. Kind, *Die Verwendung tryptischer Enzyme in der Wäscherei.* Vf. untersuchte die Wirksamkeit eines Enzympräparates „*Burnus*" der Firma RÖHM & HAAS, Darmstadt. Sie äußert sich dahin, daß Eiweiß und auch Fette abgebaut, l. gemacht werden. Das Präparat ist zum Vorweichen der Wäsche sehr geeignet. (Seifenfabrikant **36**. 257—58. 12/4.) SCHÖNFELD.

Oskar Diehl, *Echte Färbung.* Der Vf. befürwortet die Wiederaufnahme der *Alizarinrotfärberei* zur Erzielung echter Färbungen und gibt ein Verf. an, nach

dem man auch an Stoffen, die nach neueren Methoden gebleicht sind, beim Zeugdruck reine Weißen erzielt. (Färber-Ztg. **27**. 134—37. 1/5.) JUNG.

W. Zänker und **Paul Weyrich**, *Schädlicher Schwefel als Bestandteil der schwarzen Schwefelfarbstoffe.* Im Anschluß an frühere Verss. (vgl. Färber-Ztg. **26**. 1915; C. **1916**. I. 1282) über die H_2SO_4-Bildung in Schwefelfarbstoffen hat der Vf. den benutzten schwarzen Farbstoff durch Fällen mit Essigsäure und Auswaschen gereinigt u. den getrockneten Farbstoff mit CS_2 extrahiert. Aus den Verss. ergab sich, daß der leicht oxydierbare S zur B. eines guten Farbstoffes unbedingt erforderlich ist. Verss. führten zu dem Resultat, daß Spuren von Schwermetallsalzen die Oxydation des S beschleunigen, ebenso die Zusätze von $NaHCO_3$, Weinstein und Natriumacetat. Die Nachbehandlung mit Natriumacetat in der Färbereipraxis bietet nur den Vorteil einer Neutralisation entstehender S. (Färber-Ztg. **27**. 131 bis 134. 1/5. Lab. d. Färbereischule Barmen.) JUNG.

Edward Lodge und **G. E. F. Lodge**, *Wirkung von Metallsalzen auf Wolle und Seide in Gegenwart von Nitriten und einer Säure.* Vff. besprechen die Färbungen, die bei Einw. genannter Stoffe auf Wolle u. Seide bei einer bis zum Kp. gesteigerten Temp. eintreten. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 409—10. 15/4.) RÜHLE.

William A. Bone, *Sparsamkeit mit Brennstoffen.* Sie wird besprochen im Hinblick auf die durch den gegenwärtigen Krieg geschaffenen Verhältnisse, besonders aber in bezug auf die in nicht zu ferner Zukunft allmählich eintretende Erschöpfung der englischen Kohlevorkommen. Nach Angaben über den mutmaßlichen Gesamtreichtum der Erde an Kohle, über die Kohleerzeugung der Vereinigten Staaten, Englands u. Deutschlands und den Exporthandel Englands in Kohle geht Vf. näher auf die Verwendung der Kohlen ein und auf die Aufgaben, die einem von der British Association eingesetzten Ausschusse gestellt wurden und sich auf die Erörterung von Maßnahmen zur Erzielung sachgemäßer Verwertung und damit zur Herbeiführung sparsamer Verwendung von Kohlen beziehen. Diese Erörterung soll sich nach folgenden Richtungen hin erstrecken: 1. Statistisches u. die Erforschung der chemischen Art der Kohle, insbesondere der hauptsächlichsten englischen Vorkommen. — 2. Verkokung (Gaswerke, Koksöfen, Deststt. und dabei gewonnene Prodd.). — 3. Gewinnung von Kraft und Dampf. — 4. Verwendung zu metallurgischen u. keramischen Zwecken. — 5. Verwendung zu häuslichen Zwecken und Verhinderung der B. von Rauch bei Betrieb häuslicher Heizungsanlagen. Vf. hebt u. a. die Wichtigkeit von Experimentalunterss. über die chemische Art der Kohle hervor, über die noch sehr wenig bekannt sei; auch die Kenntnisse über die Verbrennung und Dest. von Kohle seien noch vollkommen empirische. Die gegenwärtige Lage in der Gewinnung der Nebenprodd. der Kokerei erfordere unmittelbares Eingreifen der Regierung (Munitionsministerium) zur Sicherstellung der erforderlichen Mengen Bzl. und Toluol. Es geschehe indes nichts.

In der anschließenden Besprechung wird Vf. u. a. von ARMSTRONG (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 220; C. **1916**. I. 1102) heftig angegriffen und die Arbeiten des fraglichen Ausschusses als auf unzureichender Grundlage beruhend bezeichnet. Polemik. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 389—96. 15/4. [6/3.*]) RÜHLE.

Earle L. Davies, *Versuche zur Herstellung von Gasolin aus Kohlenwasserstoffölen von hohem Siedepunkt.* Beschreibung eines praktischen App. zur Ausführung des „Cracking"-Prozesses (zers. Dest.) im Großbetriebe. Eingehende Verss. ergaben, daß die besten Resultate in Ggw. von nascierendem H, bei Überhitzung der Öldämpfe u. Anwendung von hohem Druck erzielt wurden. Als Katalysator empfiehlt

ich die Beigabe von Eisen- oder Stahlspänen, welche öfters erneuert werden müssen. Die Ausbeute steigt mit dem Druck. Rentabilitätsberechnungen sind beigegeben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 114—18. Febr. 1916. [15/10. 1915.] Argon, Ohio. Chem. Lab. d. Goodyear Tire u. Rubber Co.) GRIMME.

Rob. Heuß, *Mammutzusatz „Enverbin“*. Auf Grund von Laboratoriumsverss. wird das „Enverbin“ als brauchbares Pechzusatzmittel bezeichnet. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **39**. 129—31. 22/4. Wissenschaftl. Station f. Brauerei. München.) SCHÖNF.

H. R. Procter und **Donald Burton**, *Das Schwellen gelatinöser Gewebe*. Die hierher gehörigen Fragen werden mathematisch verfolgt (vgl. PROCTER, Journ. Chem. Soc. London **105**. 313; Collegium **1914**. 194; C. **1914**. I. 1587) und an Hand der dabei gewonnenen Ergebnisse verschiedene die *Gerbung* betreffende Fragen erörtert. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 404—9. 15/4. [22/3.*] u. 452. 29/4.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 293113 vom 9/5. 1913. [10/7. 1916].

(Die Priorität der franz. Anmeldung vom 17/2. 1913 ist beansprucht.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel (Schweiz), *Verfahren zur Erzeugung grauer bis schwarzer Färbungen auf ungebeizten Gespinstfasern*. Es wurde gefunden, daß sich eine Anzahl noch nicht beschriebene Derivate, bezw. Umwandlungsprodd. des Naphthazarins in ausgezeichneter Weise zur Erzeugung von grauen bis schwarzen Färbungen auf ungebeizten Fasern eignen, indem sie beim Behandeln mit Reduktionsmitteln alkalilösl. Leukoverbb. liefern, welche ausgesprochene Affinität zur Faser besitzen. Die geeigneten Prodd. entstehen: a) durch Einw. von aromatischen Sulfo- oder Carbonsäuren auf die genannten Körper in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. A., b) durch Erhitzen von Naphthazarin, dessen Homologen und Substitutionsprodd. mit W. oder verd. A. mit oder ohne Zusatz von Schwefelalkalien, c) durch Einw. von Indoxyl, Oxythionaphthen, Anthranol, Anthrol und deren Derivaten und analogen Verbb. auf Naphthazarin und seine Substitutionsprodd., d) durch Einw. von Pyridin, Chinolin, Mono- u. Diäthylamin, Harnstoff, Monophenyl- und Diphenylharnstoff auf Naphthazarin u. seine Derivate in A. oder anderen Lösungsmitteln, e) durch Einw. von Aminen auf die unter a) bis d) gekennzeichneten Verbb. oder auf die bekannten Arylide des Naphthazarins, bezw. auf die bekannten Einwirkungsprodd. von verd. Alkalien, wss. Salzlsg. oder von Phenolen auf Naphthazarin.

Kl. 12g. Nr. 293010 vom 16/12. 1911. [10/7. 1916]

Rudolf Pawlikowski, Görlitz, *Verfahren und Einrichtung zur Einlagerung verschiedener in einen Reaktionskompressor nacheinander einzuführender Sekundärstoffe in die Einblasedüse*, dadurch gekennzeichnet, daß diese Stoffe in nebeneinanderliegende Einzelräume mit derart verschiedenem Durchblasewiderstand gelagert werden, daß die Reihenfolge des Eintritts der Sekundärstoffe durch diese verschiedenen Größen des Durchblasewiderstandes bestimmt wird. Das Verf. kann z. B. dazu dienen, schwer entzündliches Teeröl mit leicht entzündlichem Gasöl in einem Verbrennungsmotor zu verbrennen.

Kl. 12i. Nr. 291902 vom 12/2. 1914. [11/7. 1916].

Anton Messerschmitt, Stolberg, Rhld., *Schachtofen für die Herstellung von Wasserstoff aus Eisen und Wasserdampf*, dadurch gekennzeichnet, daß der hohl-

mantelförmige Reaktionsraum durch leistenförmige vertikale Vorsprünge des Mauerwerkes oder durch Scheidewände in einzelne Abschnitte zerlegt wird.

Kl. 12i. Nr. 293087 vom 26/4. 1912. [12/7. 1916].

Elektrochemische Werke München Dr. Adolph Pietzsch & Co., Höllriegelskreuth, *Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd aus Wasserdampf.* Es gelingt, Wasserdampf zum großen Teil in Wasserstoffsuperoxyddampf umzuwandeln, wenn man denselben über oder durch geeignete Oxydationsmittel bläst. Als besonders brauchbar hat sich zu dem Zwecke eine Mischung von Persulfat u. Schwefelsäure gezeigt, und zwar genügt es vollkommen, wenn man das Persulfat eben mit verd. Schwefelsäure anfeuchtet.

Kl. 12k. Nr. 292530 vom 10/4. 1914. [13/7. 1916].

Hermann Hilbert, Neuß a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von phosphorsaurem Ammoniak*, dadurch gekennzeichnet, daß in die abgesättigte, bereits zweibasisches Ammoniumphosphat enthaltende Lauge Phosphorsäure unter ständigem Zufließenlassen in dem Maße zugegeben wird, daß immer eine kleine Menge von zweibasischem Ammoniumphosphat in der Lauge vorhanden bleibt, so daß sich das primäre Salz ausscheidet und kontinuierlich entfernt werden kann.

Kl. 12o. Nr. 293059 vom 14/7. 1914. [7/7. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Alkaliacetonen und der Oxyisopropylderivate von Kohlenwasserstoffen* oder deren Abkömmlinge, darin bestehend, daß man *Diacetonalkohol* oder *Triacetonalkohol* auf Kalium oder Natrium oder ein Alkalamid unterhalb 0° einwirken läßt und gegebenenfalls die so erhältlichen ätherlösl. *Alkaliacetone* oder Diacetonalkohol oder Triacetonalkohol in Ggw. von Alkalimetall oder Alkaliamiden auf KW-stoffe oder ihre Abkömmlinge einwirken läßt. Durch Einw. von Natriumamid auf Diacetonalkohol entsteht *Natriumaceton*, das sich z. B. mit *Acetylen*, *Aceton* oder cyclischen Ketonen kondensieren läßt. Mit Acetylen entsteht *3-Methylbutinol.*

Kl. 12o. Nr. 293070 vom 24/4. 1914. [11/7. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 292818; C. **1916.** II. 244.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Acetaldehyd aus Acetylen*, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle der in dem Hauptpatent verwendeten Quecksilbersalze hier metallisches Quecksilber in Ggw. verd. SS. Verwendung findet. Fügt man zu einer sauren Aufschlämmung von metallischem Quecksilber die Oxydationsmittel hinzu und leitet *Acetylen* ein, so beginnt die B. von Quecksilbersalz und von *Acetaldehyd*, sobald die der angewandten Säurekonzentration entsprechende Zersetzungstemp. des Acetylenquecksilberniederschlages erreicht ist. Die Aldehydbildung bleibt im Gang, solange eine genügende Menge des Oxydationsmittels zugegen ist.

Kl. 12o. Nr. 293094 vom 24/1. 1914. [12/7. 1916].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von Nitrilen.* Es werden Verbb. mit an einen Ringkohlenstoff gebundenem Halogen, bei denen das Halogenatom nicht durch die Anwesenheit einer ortho- oder paraständigen Nitrogruppe leicht beweglich geworden ist, mit feinverteilten oder gelösten einfachen oder komplexen Metallcyanverbb. auf Tempp. bis zu 350° erhitzt. Gegebenenfalls können reaktionsbefördernde Mittel, wie Bolus oder Kieselgur oder Lösungsmittel zugesetzt werden, die geeignet sind, mit den in Frage kommenden Salzen additionelle Verbb., die in Lsgg. gehen, zu bilden.

Hierfür kommen unter anderem die technischen Pyridinbasen oder die Nitrile selbst in Betracht. Man kann auf diese Weise in gewissen Fällen, wo man sonst genötigt wäre, unter Druck zu arbeiten, die Rk. in offenem Gefäß unter Rückfluß vornehmen. Die Rk. kann auch mit den Salzen der Ferrocyanwasserstoffsäure ausgeführt werden. Die Umsetzung von β-Halogenanthrachinonen mit Kupfercyanür wird nicht beansprucht (vgl. Pat. 271790; C. **1914**. I. 1383). Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Benzonitril* aus *Chlorbenzol* und von *1-Naphthonitril* aus *1-Chlornaphthalin*.

Kl. 12o. Nr. 293125 vom 28/12. 1910. [11/7. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung einer haltbaren Verbindung aus Wasserstoffsuperoxyd und Carbamid*, darin bestehend, daß man *Carbamid* mit *Wasserstoffsuperoxyd* bei niedriger Temp. behandelt. Aus der Lsg. läßt sich die Verb. in schönen, farblosen Prismen abscheiden, die sich bei 85° unter stürmischer Sauerstoffentw. in eine gesättigte, beim Erkalten erstarrende Carbamidlsg. verwandeln. Die wss. Lsg. scheidet beim Ansäuern Jod aus Jodkalium ab; wird nicht angesäuert, so erfolgt lebhafte Sauerstoffentwicklung.

Kl. 12o. Nr. 293156 vom 12/7. 1913. [11/7. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 269249; C. **1914**. I. 507.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Herstellung von Chlorderivaten der Anthrachinonreihe*. Gemäß dem Hauptpatent wird 2-Methylanthrachinon durch Behandeln mit Sulfurylchlorid bei Ggw. von Jod im Kern chloriert. Es wurde gefunden, daß mit gleichem Erfolge Sulfurylchlorid durch Chlor ersetzt werden kann. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von *Chlor-2-methylanthrachinon*.

Kl. 12q. Nr. 293041 vom 20/6. 1913. [8/7. 1916].

Deutsch-Koloniale Gerb- & Farbstoff-Ges. m. b. H., Karlsruhe, *Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus 1- oder 2-Aminonaphthalinmono- und -disulfosäuren oder Gemischen dieser Säuren und Formaldehyd*, darin bestehend, daß man auf *1-* oder *2-Aminonaphthalinmono-* oder *-disulfosäuren* oder deren *Salze* oder auf Gemische dieser SS. oder ihrer Salze in Ggw. von der drei- bis fünffachen Gewichtsmenge *konz. Schwefelsäure* als Kondensationsmittel bei gewöhnlicher Temp. *Formaldehyd* einwirken läßt. Die so erhaltenen Prodd. zeichnen sich durch neue, bisher nicht beobachtete und nicht bekannte Eigenschaften aus. Sie besitzen ausgesprochenen Gerbstoffcharakter, indem sie Leim aus seinen Lsgg. auszufällen und tierische Haut in Leder überzuführen vermögen. Dieses technich überaus wertvolle Verhalten ließ sich nicht voraussehen, da man bisher die gerbenden Eigenschaften der Stoffe der Ggw. von *Hydroxyl*gruppen zugeschrieben hat. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von Kondensationsprodd. aus *Formaldehyd* und *1-Aminonaphthalin-2-sulfosäure*, bildet ein weißes Natriumsalz, in W. ll., in A. swl., ll. in verd. und konz. Essigsäure, swl. in konz. Salzsäure; aus *Formaldehyd* und *1-Aminonaphthalin-4-sulfosäure*, Natriumsalz schwach gelb gefärbt, ll. in W., swl. in A., ll. in verd. Essigsäure, swl. in konz. Essigsäure und konz. Salzsäure; aus *Formaldehyd* u. *1-Aminonaphthalin-6-sulfosäure*, bräunlich gefärbtes Natriumsalz, ll. in W., swl. in A., ll. in verd. und konz. Essigsäure und in konz. Salzsäure; aus *Formaldehyd* u. *1-Aminonaphthalin-7-sulfosäure*, das Natriumsalz ist graubraun gefärbt, in konz. Salzsäure swl., zeigt sonst die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Prod. aus der *1-Aminonaphthalin-6-sulfosäure;* aus *Formaldehyd* und *1-Aminonaphthalin-8-sulfosäure*, braunes Natriumsalz, ll. in W., swl. in in A., ll. in verd.

Essigsäure, swl. in konz. Essigsäure und konz. Salzsäure; aus *Formaldehyd* und *2-Aminonaphthalin-5-sulfosäure*, das Natriumsalz ist gelblich gefärbt, in A. swl., ll. in W., verd. und konz. Essigsäure, sowie konz. Salzsäure. — Die Kondensationsprodd. aus *Formaldehyd* u. *2-Aminonaphthalin-7-sulfosäure* (rosa gefärbtes Natriumsalz), *2-Aminonaphthalin-8-sulfosäure* (gelbes Natriumsalz), *1-Aminonaphthalin-2,5-disulfosäure* (Natriumsalz weiß), *1-Aminonaphthalin-4,7-disulfosäure* (gelb gefärbtes Natriumsalz), *2-Aminonaphthalin-3,6-disulfosäure* (fast farbloses Natriumsalz) zeigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Kondensationsprod. aus der *2-Aminonaphthalin 5-sulfosäure*. Ein ähnliches Kondensationsprod. erhält man aus *Formaldehyd* und einem Gemisch aus *1-aminonaphthalinsulfosaurem Kalium* und dem *sauren Natriumsalz* der *1-Aminonaphthalin-2,5-disulfosäure* in Ggw. von konz. Schwefelsäure.

Kl. 12q. Nr. 293042 vom 22/6. 1913. [7/7. 1916].

Deutsch-Koloniale Gerb- & Farbstoff-Ges. m. b. H., Karlsruhe, *Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus α- oder β-Naphthol, bezw. deren Sulfosäuren*, dadurch gekennzeichnet, daß man *α-* oder *β-Naphthol* mit der für 1 Mol. berechneten Menge oder einem geringen Überschuß *konz. Schwefelsäure*, bezw. die *Sulfosäuren* des *α-* oder *β-Naphthols* oder Gemische dieser SS. oder ihrer Salze für sich oder unter Zusatz geringer Mengen konz. Schwefelsäure längere Zeit auf Tempp. über 100° erhitzt oder die *Sulfosäuren* des *α-* oder *β-Naphthols* mit *Phosphoroxychlorid* oder analog wirkenden Kondensationsmitteln bei niedrigen Tempp. (bis zu 100°), gegebenenfalls unter Zusatz geringer Mengen konz. Schwefelsäure und unter Luftabschluß oder im Vakuum behandelt. Diese Kondensationsprodd. sind sehr stark leimfällend und zum Teil befähigt, in völlig neutraler, ja sogar, was sonst noch nie beobachtet wurde, in sodaalkal. Lsg. Leim aus seinen Lsgg. niederzuschlagen. Infolge dieser technisch wertvollen Eigenschaft können die neuen Körper auch in neutraler oder ganz schwachsaurer Brühe zum Gerben verwendet werden. Von keinem der bekannten synthetischen Gerbstoffe sind bisher ähnliche Eigenschaften bekannt oder in Anwendung gebracht worden. *α-* oder *β-Naphthol* während 4 Stdn. auf ca. 120° mit *konz. Schwefelsäure* erhitzt, liefert eine dunkle Schmelze, die in W. ll. und mit konz. Salzsäure wieder ausfällbar ist. Das in üblicher Weise über das Calciumsalz gewonnene Natriumsalz zeichnet sich nach dem Ansäuern seiner Lsg. durch stark gerbende Eigenschaften aus. — Das durch Erhitzen von *1-Oxynaphthalin-4-sulfosäure mit konz. Schwefelsäure* auf 120° gewonnene Prod. unterscheidet sich von seinem Ausgangsstoff außer durch die stark leimfällende Eigenschaft durch seine sehr viel geringere Fluorescenz, besonders aber durch die Verschiedenheit der jeweils durch Kuppeln mit Diazoverbb. gebildeten Farbstoffe. Die mit dem neuen Kondensationsprod. hergestellten Farbstoffe gehen im Farbton durchweg erheblich mehr nach Rot, bezw. Blau und verhalten sich beim Betupfen mit konz. Salzsäure völlig verschieden. Beispielsweise schlägt hierbei die Farbe des bekannten *Azofarbstoffs* aus *Diazobenzol* und *1-Oxynaphthalin-4-sulfosäure* viel weniger nach Blaurot um, als des entsprechenden Farbstoffs aus dem neuen Kondensationsprod. — Das durch Erhitzen von *2-Oxynaphthalin-6-sulfosäure* mit *Phosphoroxychlorid* auf dem Wasserbade gebildete Produkt bewirkt in alkal., neutraler oder saurer Lsg. starke Leimfällung und kann als solches oder auch in Form des Natriumsalzes zum Gerben verwendet werden.

Kl. 15k. Nr. 293207 vom 26/5. 1915. [14/7. 1916].

Max Baumann, Cöln a. Rh., *Verfahren, um zwischen zwei Elektrodenplatten befindliches Papier mit Hilfe der Elektrolyse zu bedrucken*, dadurch gekennzeichnet, daß ein Stapel von Papier o. dgl. zwischen zwei Elektrodenplatten eingeschaltet

wird, von denen die eine das Urbild und die andere das zugehörige Spiegelbild enthält.

Kl. 16. Nr. 293258 vom 5/5. 1915. [15/7. 1916].

Max Zollenkopf, Königsberg i. Pr., *Verfahren zur Darstellung eines Cyanamid und phosphorsauren Kalk enthaltenden Düngemittels*, dadurch gekennzeichnet, daß unter Ausnutzung der Abhitze der als Lösungsmittel für das Carbid dienenden flüssigen Thomasschlacke nach Abkühlung des Gemisches bis zur Reaktionstemp. die Einw. des Stickstoffgases unter Druck innerhalb einer verschließbaren Kugelmühle bei ständiger Bewegung und fortschreitender Zerkleinerung des Reaktionsgemisches stattfindet.

Kl. 18b. Nr. 293043 vom 25/6. 1913. [8/7. 1916].

Gesellschaft für Elektrostahlanlagen m. b. H., Siemensstadt b. Berlin, und **Wilhelm Rodenhauser**, Völklingen, Saar, *Verfahren zur Verhinderung der Ansatzbildung in metallurgischen Schmelz- und Transportvorrichtungen bei leicht oxydierbaren Metallen und Legierungen, insbesondere bei Ferromangan.* Es werden geringe Mengen eines kohlenstoffhaltigen Stoffes in pulverisierter Form, beispielsweise Kokspulver, auf die feuerfeste Ausmauerung des Schmelz- oder Transportgefäßes aufgebracht, so daß eine dünne kohlenstoffhaltige Schicht das leicht oxydierbare fl. Schmelzgut vor der Berührung mit Oxyden schützt.

Kl. 21g. Nr. 293062 vom 29/6. 1915. [13/7. 1916].

Veifa-Werke Vereinigte elektrotechnische Institute Frankfurt-Aschaffenburg m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren und Vorrichtung zur Messung der Energie von Röntgenstrahlen*, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Wrkg. auf ein Elektroskop verglichen wird mit der Wrkg., welche die γ-Strahlen eines Radiumpräparates auf das Elektroskop ausüben.

Kl. 21g. Nr. 293137 vom 12/9. 1915. [14/7. 1916].

Reiniger, Gebbert & Schall, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren und Einrichtung zur Bestimmung der Intensität von Röntgenstrahlen.* Es wird eine photographische Schicht von bestimmter Empfindlichkeit während einer bestimmten Zeit dem Licht einer in bestimmte räumliche Beziehung zu ihr gebrachten, durch die zu untersuchende Röntgenstrahlung erregten Fluorescenzlichtquelle ausgesetzt, sodann nach bestimmter Vorschrift entwickelt, fixiert und schließlich mit einer Helligkeitsskala verglichen.

Kl. 22a. Nr. 293184 vom 7/3. 1914. [12/7. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen.* Man gelangt dadurch zu grauen Trisazofarbstoffen von großer Lichtechtheit, daß man Diazoverbb. der Benzol- oder Naphthalinreihe mit einer eine Weiterdiazotierung gestattenden Mittelkomponente kuppelt, das Zwischenprod. weiterdiazotiert, mit derselben oder einer anderen solchen Mittelkomponente kuppelt, nochmals diazotiert und mit *2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure* in schwach saurer oder bicarbonatalkal. Lsg. kombiniert.

Kl. 22b. Nr. 292998 vom 10/11. 1914. [5/7. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Triarylmethanfarbstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß man Farbstoffe der Triarylmethanreihe, die in p-Stellung zum Methankohlenstoffatom eine Nitrogruppe enthalten, mit unsubstituierten oder substituierten primären aromatischen Aminen, mit oder ohne Zusatz von Salzen der betreffenden Amine, bei mäßig

erhöhten Tempp. umsetzt. Der Farbstoff aus p-Nitrobenzaldehyd und Äthylbenzylanilinsulfosäure liefert mit p-Toluidin und mit p-Phenetidin Prodd., die Wolle in lebhaften blauen Tönen anfärben. Der Farbstoff aus p-Nitrobenzaldehyd und o-Kresotinsäure gibt mit Anilin und mit p-Toluidin Farbstoffe, die Wolle nachchromiert violett färben.

Kl. 22b. Nr. 293100 vom 3/6. 1914. [7/7. 1916].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von Aminoanthrachinonsulfo- und -carbonsäuren*, darin bestehend, daß man Halogenanthrachinonsulfo- u. -carbonsäuren mit Arylsulfamiden kondensiert u. in den zunächt gebildeten Arylsulfaminoanthrachinonsulfo- oder -carbonsäuren den Arylsulforest abspaltet. — *2-Chloranthrachinon-3-carbonsäure*, aus 2-Aminoanthrachinon-3-carbonsäure über die Diazoverb., liefert beim Kochen mit *4-Toluolsulfamid*, Natriumcarbonat, Kupfersulfat u. W. die *2-p-Toluolsulfaminoanthrachinon-3-carbonsäure*, gelbe Nadeln (aus Eg.); Lsg. in Alkalien orangerot; bei gelindem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht *2-Aminoanthrachinon-3-carbonsäure*. — *1,4-Dichloranthrachinon-6-sulfosäure* gibt mit p-Toluolsulfamid, Natriumcarbonat, Kupfersulfat und W. das Natriumsalz der *1,4-Di-p-toluolsulfaminoanthrachinon-6-sulfosäure*, violettes Pulver; Lsg. in h. W. braunrot, in verd. Alkalien violett; durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wird *1,4-Diaminoanthrachinon-6-sulfosäure* erhalten, die ungebeizte Wolle in klaren violetten Tönen färbt. — Das aus *1-Amino-4-bromanthrachinon-2-sulfosäure* dargestellte Natriumsalz der *1-Amino-4-toluolsulfaminoanthrachinon-2-sulfosäure* bildet violette, bronzeglänzende Krystalle; die wss. Lsg. des Natriumsalzes und der freien S. ist blaurot und wird durch Natronlauge blauviolett; Wolle wird aus saurem Bade violettrot angefärbt; beim Erwärmen mit Schwefelsäure entsteht *1,4-Diaminoanthrachinon-2-sulfosäure*. — *1-Amino-4-chloranthrachinon-2-carbonsäure* liefert das Natriumsalz der *1-Amino-4-toluolsulfaminoanthrachinon-2-carbonsäure*, violette, bronzeglänzende Blättchen; die freie S. (aus der alkal. Lsg. durch Ansäuern mit Essigsäure) bildet violette, filzige Nädelchen, in W. fast unl.; durch Erhitzen mit Schwefelsäure wird *1-4-Diaminoanthrachinon-2-carbonsäure* erhalten. — Aus *Dibromanthrarufindisulfosäure* und 4-Toluolsulfamid wird *Di-p-toluolsulfaminoanthrarufindisulfosäure* dargestellt, ein rotviolettes Pulver, Lsg. in W. rot, auf Zusatz von Alkalien reinblau; färbt Wolle rotviolett. Durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wird *Diaminoanthrarufindisulfosäure* erhalten, die Wolle blau färbt.

Kl. 22b. Nr. 293185 vom 10/12. 1914. [15/7. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Farbstoffe der Pyronreihe*, darin bestehend, daß man Benzotrihalogenide oder ihre Kernsubstitutionsprodd. mit *2,4-Dioxybenzol-1-carbonsäureestern* oder ihren Homologen kondensiert und die so entstandenen Kondensationsprodd. verseift. Man gelangt so zu Prodd. von roten Farbtönen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von *Benzotrichlorid* u. von *p-Chlorbenzotrichlorid* mit *2,4-Dioxybenzol-1-carbonsäuremethylester*, sowie von *o-Chlorbenzotrichlorid* mit *2,4-Dioxy-3-methyl-1-benzolcarbonsäuremethylester*.

Kl. 22d. Nr. 293101 vom 25/9. 1913. [10/7. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß man beim Verschmelzen von äthylierten oder äthylenierten aromatischen Basen der Benzol-, Naphthalin- oder Diphenylreihe mit Benzidin, seinen Homologen oder Analogen u. Schwefel bei Tempp. über 200° Schwefelfarbstoffe erhält, welche

in vollen rötlichbraunen Tönen auf die Faser ziehen. Durch Nachbehandlung mit verd. SS. gehen diese Prodd. in sehr klare gelbe Farbstoffe von ausgezeichneter Koch-, Chlor- und Überfärbeechtheit über. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von Äthylanilin, Äthylendiphenyldiamin und von Äthylen-N,N'-dimethyldiphenylamin.

Kl. 22d. Nr. 293187 vom 23/2. 1915. [12/7. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 292148; C. **1916**. II. 43.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von gelben Schwefelfarbstoffen*, darin bestehend, daß man die N-Diacetylderivate der im Kern methylierten primären Diamine der Diphenylreihe, sowie die Nitro- u. Aminosubstitutionsprodd. dieser Acetylderivate zusammen mit Benzidin verwendet. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *N-Diacetyl-o-tolidin*, von *m,m'-Dinitrodiacet-o-tolidin* und von *m,m'-Diaminodiacet-o-tolidin*.

Kl. 22d. Nr. 293186 vom 22/1. 1914. [15/7. 1916].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Azoverbb. der N-Äthylarylamine entweder für sich allein oder in Mischung mit aromatischen Monaminen oder Polyaminen oder solche liefernden Verbb., insbesondere mit Nitroaminen der aromatischen Reihe mit Schwefel auf höhere Tempp. erhitzt. *p-Aminobenzolazo-α-N-äthylaminonaphthalin* und das entsprechende β-Naphthylaminderivat können durch Reduktion der zugehörigen Nitroazokörper mit Schwefelnatrium in alkoh. Lsg. erhalten werden; die entstehenden orangefarbenen Lsgg. scheiden auf Zusatz von W. die gewünschten Aminoverbb. ab. Diese sind in W. unl., in A. ll. In verd. Salzsäure ist das p-Aminobenzolazo-α-N-äthylaminonaphthalin ll. mit blauroter Farbe, das p-Aminobenzolazo-β-N-äthylaminonaphthalin wl. mit gelbroter Farbe.

Kl. 22i. Nr. 293047 vom 19/2. 1915. [7/7. 1916].
(Die Priorität der österr. Anm. vom 19/2. 1914 ist beansprucht.)

Karl Twele, Wladislau, Mähren, Österr., *Verfahren zur Herstellung von Leim und Gelatine*. Es werden sogen. indische Sehnen (das sind die an den Knochen haftenden Haut- und Sehnenreste, welche sich in den Knochenstampfwerken als Abfall ergeben), Alaunlederabfälle oder das übliche Leimleder mit Chlornatriumlsg. (Kochsalz, denaturiertes Salz o. dgl.) behandelt, darauf ausgewaschen und in üblicher Weise verkocht.

Kl. 30i. Nr. 292949 vom 28/4. 1914. [10/7. 1916].

Zahm-Manufacturing Company, Buffalo, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Sterilisieren von Flaschen u. dgl.* mittels auf mindestens 60° erhitzter Sterilisierflüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß den Flaschen Luft entgegengeführt wird, welche die aus der heißen Sterilisierflüssigkeit austretenden Flaschen abkühlt und die Flaschen vor dem Eintritt in die Sterilisierflüssigkeit vorwärmt.

Kl. 32a. Nr. 293169 vom 6/10. 1915. [17/7. 1916].

Wilhelm Hirsch, Radeberg i/S., *Verfahren zur Herstellung von Glasgegenständen*. Zwecks leichteren Abschlagens des fertigen Gegenstandes von der Heftpfeife, und um hierbei eine Verletzung des fertigen Gegenstandes zu verhüten, ist der halbfertige Gegenstand an seiner offenen Seite mit einem vorstehenden, die Mündung umgebenden, zum Anheften dienlichen Rand (oder mehreren Rändern) versehen.

Kl. 65a. Nr. 293201 vom 6/5. 1914. [14/7. 1916].

Aktien-Gesellschaft Weser, Bremen, *Verfahren zur Erzeugung von Frischwasser aus Seewasser durch Verdampfung des Seewassers.* Das bei Kälteerzeugung in einer Wasserdampfkältemaschine im Refrigerator verdunstete W. wird aus dem Kreislauf herausgezogen, niedergeschlagen u. als Frischwasser verwendet, während für das ausgeschiedene Frischwasser dem Kreislauf der Wasserdampfkältemaschine wieder Seewasser zugeführt wird.

Kl. 79c. Nr. 293195 vom 24/3. 1914. [14/7. 1916].

Merz & Co., Chemische Fabrik, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung mentholhaltiger Zigaretten und Zigarren.* Der mentholhaltige Tabak wird mit geringen Mengen von Thoriumoxyd versetzt.

Kl. 89k. Nr. 292864 vom 8/1. 1914. [28/6. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 292482; C. 1916. II. 205.)

(Die Priorität der österreichischen Anm. vom 5/1. 1914 ist beansprucht.)

Kuno Peche, Wien, *Verfahren zur Gewinnung von Stärke aus stärkehaltigen Rohstoffen, insbesondere Kartoffeln, Pülpe u. dgl.* unter Freilegung der Stärke durch Einw. celluloseabbauender Bakterien auf die Zellwände, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohstoffe der Einw. von die Cellulose in Schleim verwandelnden, die Stärke nicht verändernden Bakterien unterworfen werden.

Bibliographie.

Harries, C. D., Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen (1903—1916). Berlin 1916. gr. 8. XII und 720 SS. mit 18 Figuren. Mark 24.

Martin, G., Modern Chemistry and its Wonders. New York 1916. 8. cloth. Mark 10.

Miethe, A., Die Photographie aus der Luft. 2., umgearbeitete Auflage von: Photographische Aufnahmen vom Ballon aus (1909). Halle 1916. 8. 84 SS. Mark 2,80.

Ostwald, W., und Luther, R., Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen. 3. Auflage. Herausgegeben von **R. Luther** und **K. Drucker**. (1910.) Anastatischer Neudruck. Leipzig 1916. gr. 8. XVI und 573 SS. Leinenband. Mark 16.

Sammlung Chemischer und Chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von **W. Herz**. Band 22. Heft 12. Stuttgart 1916. gr. 8. SS. 457—484 mit 7 Figuren. Mark 1,50.

Inhalt: **Röhmann, F.**, Chemie der Cerealien in Beziehung zur Physiologie und Pathologie. Band 22, jetzt vollständig, 484 SS. mit Figuren. Mark 15.

Spencer, G. L., Handbook for Cane-sugar Manufacturers and their Chemists. New York 1916. 8. cloth. Mark 17,50.

Tobler, H., Contribution à la connaissance de la fabrication de l'Acide Tartrique. Lausanne 1914. 8. 46 pg.

Walker, C. T., Petroleum. Its history, occurrence, production, uses and tests. Minneapolis 1916. 8. with figures. cloth.

Schluß der Redaktion: den 31. Juli 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band II. **Nr. 8/9.** **23. August.**

Apparate.

O. A. Krone, *Neue exakte Methode zur Gasanalyse.* Beschreibung eines einfachen, leicht herstellbaren App. zur Gasanalyse. Einzelheiten besagt die Abbildung des Originals. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 231—37. März 1916. [26/8. 1915]. St. Louis, Missouri.) GRIMME.

A. Gawalowski, *Laboratoriumspresse.* Es wird eine *Laboratoriumspresse* beschrieben, welche frei von Metallteilen ist u. im wesentlichen aus zwei aus zähem Hartholz hergestellten Preßschienen besteht, welche mit Hanfseil- oder Lederschlinge umgeben sind. Das Preßgut wird zwischen die Preßschienen eingeschoben, zuerst mittels Handdruck, dann durch Überstülpen einer zweiten Hanf- oder Lederschlinge stärker und zuletzt mittels eines als Handhebel wirkenden Stabes ausgepreßt. In bestimmten Fällen bedient man sich mit Vorteil einer mittels Doppelhebel wirkenden Anordnung. Zu beziehen ist die Presse durch die Firmen AUGUST ZEMSCH, Wiesbaden, J. M. KRANICH, Mellenbach i. Th., D. DRUCKER, Butschowitz/Mähren und Holzsägewerksleitung Zadlowitz bei Loschitz-Müglitz/Mähren. (Ztschr. f. anal. Ch. **55**. 189—91. 31/3.) JUNG.

Neue *Gaspipetten.* Es werden drei neukonstruierte *Pipetten* beschrieben. Eine verbesserte *Orsatpipette* nach ANDERSON, CORNELL University, N. Y., zeigt eine Anordnung der inneren Röhren, die ein Verstopfen durch Ablagerung aus der Absorptionsfl. ausschließt, die zweite, ebenfalls von ANDERSON gebaute Pipette stellt eine *verbesserte Hempelsche Pipette* dar, die dritte von FRIEDRICHS konstruierte Pipette unterscheidet sich von der HEMPELschen Pipette nur durch ein in die obere Kugel eingeschmolzenes Röhrchen von ungefähr 3 mm lichter Weite mit seitlichen Löchern an Kopf und Fuß. Führt man in diese Pipette das Gas rasch ein, so bleibt die obere Kugel fast vollständig mit der Absorptionsfl. gefüllt, und das Gas tritt direkt in die untere Kugel. Bei langsamem Ausziehen bildet sich infolge Capillarwrkg. ein Flüssigkeitsverschluß, so daß das Gas durch das enge Loch am Fuß des Röhrchens austreten muß u. die Absorptionslsg. in der oberen Kugel in feinen Blasen durchströmt. Die nachdringende Fl. tritt mit ziemlicher Gewalt in das Röhrchen ein u. säubert es von etwa hängengebliebenen Gasblasen. Die Pipetten werden von der Firma GREINER & FRIEDRICHS, G. m. b. H., Stützerbach (Thür.), in den Handel gebracht. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 207—8. 16/5.) JUNG.

Eine neue Standflasche *für Laboratorien.* Die besonders für hochkonz. H_2O_2 geeignete *Standflasche* trägt einen eingeschliffenen Stopfen, der mit zwei Hälsen versehen ist, aus denen bequem gegossen u. getropft werden kann, und ist gegen Staub durch eine Verschlußkappe geschützt. Zum Versand werden die gefüllten Flaschen mit einem Verschluß versehen, der gegen den Zweihalsstopfen vertauscht wird. Die Flasche ist durch Dr. GEORG HENNING, Berlin W. 35, Kurfürsten-

straße 146/147, u. durch WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin, zu beziehen. (Chem.-Ztg. **40**. 399. 6/5. u. Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 208. 16/5.) JUNG.

Streudüse *für Flüssigkeiten.* (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 200. — C. **1916**. I. 1106.) JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Herz, *Fortschritte der physikalischen Chemie.* Bericht über das Jahr 1915. (Chem.-Ztg. **40**. 409—12. 10/5. u. 423—25. 13/5.) JUNG.

Hugo Stintzing, *Eine neue Anordnung des periodischen Systems der Elemente.* Vf. führt in die von A. WERNER gegebene Anordnung des periodischen Systems die Familiendoppelgruppen der älteren Darstellungsformen des periodischen Systems ein. (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 500—7. 30/5. [7/3.] Gießen. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) BYK.

J. W. Terwen, *Übersicht über die Theorien der Allotropie.* Es wird in der Hauptsache die Theorie der Allotropie von SMITS (Chemisch Weekblad **7**. 79; C. **1910**. I. 711) dargestellt u. auf eine Anzahl von Einzelfällen angewandt. (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 443—68. 30/5. [Jan.] Eschede [Holland].) BYK.

J. W. Terwen, *Die Allotropie des Cyans.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Cyan wurde zunächst aus AgCN hergestellt und durch fraktionierte Dest. gereinigt. Auch das aus Quecksilbercyanid dargestellte Cyan bedurfte noch der weiteren Reinigung durch fraktionierte Dest. Die Reinheit des schließlich erhaltenen Prod. wurde durch Best. des Dampfspannungsunterschiedes zweier Fraktionen kontrolliert. Als bei 0° dieser Unterschied kleiner als 0,05 cm war, betrachtete der Vf. das Prod. als hinreichend rein. Das V. von zwei allotropen Modifikationen des Cyans bringt es nach der Theorie von SMITS mit sich, daß beide Formen aus wenigstens zwei Molekülarten aufgebaut sind, deren Mengenverhältnis von der Temp. abhängig sein muß. Dies zeigt sich darin, daß der Erstarrungspunkt des langsam abgekühlten und des schnell abgekühlten Cyans nicht genau der gleiche ist. Vf. hat Dampfspannungsbestst. des festen u. des fl. Cyans angestellt, u. zwar zwischen —78 und +11° mittels eines offenen Hg-Manometers, von 20° bis zum kritischen Punkt im Cailletetrohr. Paracyan ist in Cyan nicht l. Dies entspricht insofern der Theorie der Allotropie, als das fl. Cyan als eine Fl. aufzufassen ist, welche an derjenigen Molekülart übersättigt ist, die gerade im Paracyan stark überwiegt. Paracyan wurde aus Quecksilbercyanid dargestellt u. seine Dampfspannung bestimmt. Die Anwendung der Theorie der Allotropie auf das System Cyan-Paracyan ergibt, daß beide Modifikationen im Verhältnis der Monotropie zueinander stehen. Die Dampfspannungskurve des unterkühlten fl. Paracyans endet wahrscheinlich in einem kritischen Punkt. (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 469—99. 30/5. [1/2.] Enschede [Holland]. Experimentelle Arbeit im Anorg.-chem. Lab. d. Univ. Amsterdam.) BYK.

Max Trautz, *Homogenes Gleichgewicht und Additivität der inneren Atomwärme* (C_v—*3/2 R) bei idealen Gasen.* (Ztschr. f. Elektrochem **22**. 104; C. **1916**. I. 1006; ELSTER-GEITEL-Festschrift S. 333; TRAUTZ und HINCK, Ztschr. f. anorg. Ch. **93**. 177; C. **1916**. I. 241.) Vf. gibt in tabellarischer Form Berechnungen *homogener Gasgleichgewichte* ($H_2 + Cl_2 = 2HCl$, $H_2 + Br_2 = 2HBr$, $H_2 + J_2 = 2HJ$, $H_2 + (CN)_2 = 2HCN$, $N_2 + O_2 = 2NO$, $CO + H_2O = H_2 + CO_2$, $4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$, $4S_6 = 3S_8$, $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, $2H_2 + S_2 = 2H_2S$, $2CO + O_2 =$

CO_2, $3O_2 = 2O_3$, $2NO + O_2 = 2NO_2$, $2NO + Cl_2 = 2NOCl$, $2SO_2 + O_2 = SO_3$, $2H = H_2$, $2J = J_2$, $2Cl = Cl_2$, $2S = S_2$, $2P = P_2$, $2P_2 = P_4$, $2As = As_2$, $2As_2 = As_4$, $2NO_2 = N_2O_4$, $2CH_3CO_2H = (CH_3CO_2H)_2$, $CO + Cl_2 = COCl_2$, $SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$, $PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$, $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$, $3H_2 + N_2 = NH_3$, $3S_2 = S_6$, $3Se_2 = Se_6$) auf Grund der Messungen anderer Autoren. Die echnerische Vereinfachung in der Darst. von Gasgleichgewichten durch den Additivitätssatz ist im allgemeinen mit einer recht großen Genauigkeit verbunden. Wo er größte Widerspruch zu erwarten war, bei CO_2, blieb er aus. Wo die Unenauigkeit der Messungen durch die Unvollkommenheit der berechneten Wärmeönung erwiesen ist, bei NH_3, wo der Einfluß ungenauer chemischer Konstanten m größten sein muß, ist die Übereinstimmung am wenigsten gut. Beim Wasserampf zeigen die Wärmetönungen gleichfalls große Schwankungen, u. doch erreicht ier die Differenz gegen die NERNSTschen Konstanten nur 1,4. Beim Nitrosylhlorid war wegen der Unvollkommenheit des NOCl-Gases eine große Abweichung u erwarten. Trotzdem ist gerade hier (TRAUTZ und HINCK) die Übeinstimmung länzend. Die Darst. des Wassergleichgewichtes nach den Messungen von HABER nd seinen Mitarbeitern ist vortrefflich, ebenso die des NO-Zerfalles und der HCl- nd HJ-Gleichgewichte. Die wegen der einseitigen Lage des Gleichgewichtes und er Unentbehrlichkeit größerer Katalysatormengen wenig genaue Messung des O_2Cl_2-Zerfalles zeigt dementsprechend auch sehr starke Schwankungen der Wärmeönung, und hier sind die Zahlwerte der Konstanten durch Adsorption und unvollommene Gasnatur der Komponenten sicher stark nach einer Seite verschoben, so aß man sich also auf diese Zahlen nicht in dem Maße stützen kann, wie bei den nderen Gleichgewichten.

Der Additivitätssatz hat sich bei den homogenen Gasgleichgewichten ausezeichnet bewährt, ist einfacher als bisherige Näherungsformeln zur Berechnung on Gleichgewichten, in der Form genau ebenso einfach, meist innerhalb der 'ehlergrenzen auch im Einklang mit den heute angenommenen chemischen Konstanten. Damit ist die Prüfung der Frage nach der Additivität von C_v—$3/2\ R$ so eit abgeschlossen, als es an Hand des heute schon vorliegenden Zahlenmaterials öglich ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. **95**. 79—104. 5/5. [10/1.] Heidelberg. Physik.-hem. Abt. des Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

Richard Lorenz, *Metallnebel und Pyrosole.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **16**. 204; . **1915**. II. 220.) Vf. gibt eine ausführliche, durch zahlreiche Photographien illutrierte, zusammenfassende Darst. der Arbeiten von LORENZ und EITEL (Ztschr. f. norg. Ch. **91**. 46. 57. 61; C. **1915**. I. 523), LORENZ u. HIEGE (Ztschr. f. anorg. Ch. 2. 27; C. **1915**. II. 389), sowie LORENZ (Ztschr. f. anorg. Ch. **92**. 35; C. **1915**. II. 89.) (Kolloid-Zeitschrift **18**. 177—90. Mai. [30/3.] Frankfurt a. M. Inst. für physik. hemie d. Univ. und Physikal. Verein.) GROSCHUFF.

A. Gutbier, J. Huber und **E. Kuhn**, *Studien über Schutzkolloide.* Vierte Reihe: *emen Lini als Schutzkolloid.* I. Mitteilung: *Allgemeine kolloidchemische Untersuchungen über den Leinsamenschleim.* (Vgl. GUTBIER, IRION, SAUER, Kolloidzeitschrift **1**. 1; C. **1916**. I. 1216; GUTBIER, HUBER, KRIVOSS, S. 46.) Zur *Herst. er Leinsamenschleimlsgg.* benutzten Vff. 3 Verff.: I. Verfahren: Man wusch 100 g einsamen dreimal mit je 1 l k. W. auf einem Porzellansieb gründlich ab, behandelte sie 24 Stdn. unter Schütteln oder Umrühren mit 1 l (mit Chlf. gesättigtem) V., filtrierte mit Filtriervorrichtung von GUTBIER, HUBER u. KRIVOSS (S. 46) durch lanell und Glaswolle und reinigte das Filtrat (14,01% Asche) durch Dialyse. — I. Verfahren: Das nach I. erhaltene Filtrat vermischte man mit der doppelten enge absol. A., wusch den erhaltenen weißen, flockigen Nd. auf Leinen mit A.

und zerteilte ihn nach dem Abpressen in k., mit Chlf. gesättigtem W. u. reinigte die Lsg. (6,89% Asche) durch Dialyse. — III. Verfahren: Den nach II. gefällten Nd. behandelte man nach KIRCHNER u. TOLLENS, LIEBIGS Ann. **175**. 215 [1875]); das auf diese Weise durch wiederholte Fällung mit HCl und absol. A. gereinigte Präparat gab mit k., chloroformhaltigem W. leicht Lsgg. (4,9% Asche), die ebenfalls dialysiert wurden.

Durch Dialysieren ließen sich die Lsgg. leicht reinigen. Der Aschengehalt ging bei Lsgg., nach I. hergestellt, bis 2,5% (Lsg. ziemlich klar, schwach gelblich), bei den nach II. und III. hergestellten bis 2,0% (Lsg. vollkommen klar und farblos) herunter. Wird zur Herst. der Lsgg. W. ohne Chlf. verwendet, so setzen sich Pilzkulturen an, die das kolloide System schnell zerstören. Bei Ggw. von Chlf. zeigen sich relativ geringe Alterungserscheinungen bei den nach I., noch weniger bei den nach II. hergestellten Lsgg., während die nach III. hergestellten innerhalb 9 Wochen keine Änderung (auch nicht in der Viscosität) zeigen. Die Viscosität, das Verhalten der Lsgg. beim Erwärmen u. gegen Elektrolyse (HCl, NaOH, NaCl) entspricht im allgemeinen ebenfalls dem bei isländischem Moos (sowie bei Tragant) gefundenen. Bei anhaltendem Erhitzen am Rückflußkühler treten Zerss. (kenntlich an einer ziemlich bedeutenden Abnahme der Viscosität und einer Gelbfärbung der Lsg.) auf. (Kolloid-Zeitschrift **18**. 201—10. Mai [24/3.] Stuttgart. Lab. f. Elektrochem. und techn. Chemie d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

A. Gutbier, *Die Kolloidchemie.* Zusammenfassender Bericht über die Fortschritte im Jahre 1915. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 181—86. 2/5. [21/1.].) JUNG.

G. v. Georgievics, *Bemerkungen zu der Abhandlung von Hilary Lachs: „Über gleichzeitige Adsorption durch zwei Adsorbenzien“.* (Vgl. LACHS, Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 155; C. **1916**. I. 1112.) Beobachtungen über die Adsorption durch gleichzeitige Wrkg. von zwei Adsorbenzien sind bereits beim Färben von gemischten Geweben gemacht worden, bei welchem es sich hauptsächlich um die Kombinationen: Wolle-Seide, Seide-Baumwolle und Wolle-Baumwolle handelt. (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 441—42. 30/5. [21/3.] Prag. K. K. Deutsche Technische Hochschule.) BYK.

Arne Westgren, *Bestimmung der Kompressibilität disperser Systeme.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **93**. 231; **94**. 193; C. **1916**. I. 244. 1110.) Die *Kompressibilität* eines Kolloids kann sowohl indirekt durch Beobachtung der zeitlichen lokalen Konzentrationsschwankungen innerhalb des Kolloids als auch direkt durch Best. der Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration ermittelt werden. Diese beiden Wege verfolgend, war Vf. zu Ergebnissen gelangt, die miteinander im Widerspruch stehen (Arkiv för mat., astr. och fysik, Stockholm **9**. Nr. 5. S. 28 [1913]; Diss. Upsala und Stockholm 1915). Eine Revision der indirekten Methode ergab, daß sie nicht ganz einwandfrei ist. Vf. legt zunächst die theoretischen Grundlagen der indirekten Methode (Methode von SVEDBERG) dar, bespricht die von SVEDBERG (Ztschr. f. physik. Ch. **73**. 547; C. **1910**. II. 850; „Die Existenz der Moleküle“, Leipzig 1912), von SVEDBERG und INOUYE (Ztschr. f. physik. Ch. **77**. 145; C. **1911**. I. 822) und vom Vf. (Ztschr. f. physik. Ch. **83**. 151; C. **1913**. II. 206) ausgeführten Verss. und erörtert die direkte Methode und die durch sie erhaltenen Ergebnisse im Vergleich mit den nach der indirekten Methode gefundenen Resultaten. Neue Bestst. von Konzentrationsschwankungen innerhalb eines scharf abgegrenzten Volumens mittels einer verbesserten Versuchsanordnung eigen, daß für *Goldhydrosole*, deren Konzentration nicht 72 Teilchen pro 1000 μ

iberschreitet, das *Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz* gültig ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. 95. 39—63. 5/5. 1916. [20/12. 1915.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem. d. Univ.) GROSCHUFF.

D. Konstantinowsky, *Kriterien zur Existenz einer Atomistik der Elektrizität; zur Erscheinung des photoelektrischen Effektes. Erwiderung auf die Antwort E. Meyers und W. Gerlachs.* (Vgl. MEYER u. GERLACH, Ann. d. Physik [4] **47**. 227; C. **1915**. I. 62, sowie Ann. d. Physik [4] **48**. 718; C. **1916**. I. 451.) Vf. hält seine Einwände (Ann. d. Physik [4] **48**. 57; C. **1916**. II. 1169) gegen die Deutung der Verss. von MEYER u. GERLACH vom Standpunkte der Atomistik der Elektrizität aufrecht. Ann. d. Physik [4] **49**. 881—906. 23/5. [29/2.] Aus dem I. Physik. Inst. d. Univ. Wien. Südwestl. Kriegsschauplatz.) BYK.

F. Richarz, *Stabilität zweiatomiger Molekeln, ihre Dissoziationswärme und deren Beziehung zur elektrochemischen Theorie.* (Vgl. W. KOSSEL, Ann. d. Physik [4] **49**. 229; C. **1916**. I. 819.) Die Schlüsse, die KOSSEL gezogen hat, finden sich zum Teil bereits in älteren Arbeiten des Vfs. Vf. unterscheidet ferner streng zwischen den Folgerungen der kinetischen Theorie mehratomiger Gase und denjenigen aus der elektrochemischen Theorie. (Ann. d. Physik [4] **50**. 229—32. 15/6. [April]. Marburg i. H. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

W. Voigt, *Bemerkungen zu den Svedbergschen Beobachtungen über Elektrizitätsleitung in anisotropen Flüssigkeiten.* (Vgl. SVEDBERG, Ann. d. Physik [4] **49**. 437; C. **1916**. I. 960.) Der sehr kleine Wert der elektrischen Leitfähigkeit der nicht homogenisierten anisotropen Fl. bietet keinen Grund gegen die Auffassung der letzteren als eines Systems homogener Bereiche in verschiedensten relativen Orientierungen. (Ann. d. Physik [4] **50**. 222—28. 15/6. [Anfang April.] Göttingen.) BYK.

Clemens Schaefer, *Die träge Masse schnell bewegter Elektronen (Ergänzungen zu der gleichnamigen Arbeit des Herrn G. Neumann).* (Vgl. G. NEUMANN, Ann. d. Physik [4] **45**. 529; C. **1914**. II. 1374.) Die Werte von e/m waren für das Intervall $\beta = 0{,}7$—$0{,}8$ (β Verhältnis der Elektronen- zur Lichtgeschwindigkeit) unsicher; wie sich jetzt herausstellt, wegen der in diesem Gebiete äußerst ungünstigen Eigenschaften des Photometers. Frl. **H. Kohn** hat die betreffenden Platten mit photographischen Aufnahmen noch einmal mit Hilfe eines HARTMANNschen Mikrophotometers durchgemessen und erhielt nun auch für dieses Intervall Werte von e/m zwischen 1,765 u. 1,779 in Übereinstimmung mit der LORENTZ-EINSTEINschen Relativitätstheorie. (Ann. d. Physik [4] **49**. 934—36. 23/5. [20/3.].) BYK.

R. Gans, *Über Paramagnetismus.* Vf. hat in einer früheren Arbeit (Ann. der Physik [4] **49**. 149) einen einfachen Mechanismus angegeben, der auf Grund der statistischen Theorie die wesentlichen Eigenschaften des Para-, Dia- und Metamagnetismus erklärt. Er geht jetzt mehr ins einzelne, um zu zeigen, daß die sorgfältiger durchgearbeitete Theorie die Beobachtungen über die paramagnetische spezifische Suszeptibilität quantitativ darstellt. Es wird nur der reine Paramagnetismus behandelt. Jedoch wird im Gegensatz zu früher die Wechselwrkg. der Magnetonen berücksichtigt. Für höhere Tempp. wird die Annahme der Äquipartition der Energie beibehalten. Die Suszeptibilität aller paramagnetischen Körper gehorcht dann einem Gesetz korrespondierender Zustände. Die Theorie wird für krystallisiertes *Ferrosulfat*, *Manganosulfat*, *Ferrisulfat* mit der Erfahrung verglichen und bestätigt. Dabei bestehen in diesen Fällen sehr bedeutende Abweichungen vom CURIE-LANGEVINschen Gesetz, nach dem Suszeptibilität u. Temp. einander umgekehrt proportional sein sollten. Für tiefe Tempp. wird in die Be-

trachtungen die Quantentheorie eingeführt. In der Nähe des absol. Nullpunktes soll sich die Suszeptibilität wie die 7. Potenz der absol. Temp. verändern. Aus der Theorie für tiefe Tempp. ergibt sich zwanglos, daß *Mo* u. *W* von der Temp. unabhängige Suszeptibilitäten besitzen. Gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung zeigt sich auch für *Pt* und wasserfreies *Manganosulfat*. Im Falle von N_2-O_2-Gemischen, wo die Theorie von LANGEVIN im Widerspruch mit der Erfahrung Unabhängigkeit der Suszeptibilität von der D. fordert, wird eine befriedigende Übereinstimmung erzielt. An molekularen Konstanten werden berechnet: Die Anzahl Magnetonen im Elementarmagneten nach WEISS, das wahrscheinlichste molekulare Feld, die kleinste Entfernung zweier Elementarmagnete, die wahrscheinlichste Schwingungszahl des Elementarmagnets im molekularen Feld, das Trägheitsmoment des Elementarmagnets. Die Magnetonenzahlen sind für Eisensulfat, Mangansulfat, Pt und O_2 mit recht großer Annäherung ganze Zahlen. Die molekularen Felder sind beträchtlich. Krystallwasser scheint sie zu erniedrigen, wahrscheinlich durch Vergrößerung der kleinsten Strecke, auf welche sich zwei Elementarmagnete nähern können. Die Trägheitsmomente sind der Größenordnung nach in beachtenswerter Übereinstimmung mit den Werten, die aus den Wellenlängen ultraroter Absorptionsbanden folgen. (Ann. d. Physik [4] **50**. 163—98. 15/6. [2/12.] La Plata. Instituto de Física.) BYK.

A. Imhot, *Physikalische Eigenschaften der Gase in Beziehung zu ihren Siedetemperaturen*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 124; C. **1916**. I. 356.) Wie für W so besteht auch für A. als Lösungsmittel zwischen den absol. Siedetemperaturen T der Gase und ihren Absorptionskoeffizienten angenähert das Exponentialgesetz $a = e^{\frac{T-\tau}{\lambda}}$, worin e die Basis der natürlichen Logarithmen, τ eine vom Gasdruck und vom Lösungsmittel abhängige Konstante, λ eine nur vom Lösungsmittel abhängende Konstante bedeutet. Eine Reihe von physikalischen Gaseigenschaften wie molekulare Weglänge, Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten sind Funktionen von T. (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 431—40. 30/5. [27/1.] Zürich.) BYK.

Fritz Reiche, *Zur Theorie der Dispersion in Gasen und Dämpfen*. Das aus den Schwingungsgleichungen der Elektronen in einem gasförmigen, dispergierenden Medium folgende System linearer inhomogener Gleichungen wird durch ein Verfahren sukzessiver Näherungen in Form von Reihen gelöst. Die erste Näherung ist dabei der Fall unendlicher Verdünnung. Die Mittelwerte der Reihenglieder, d. h. die aufeinander folgenden Näherungen werden berechnet. Die Summierung der gemittelten Reihe wird auf die Lsg. einer linearen, inhomogenen Integralgleichung zweiter Art mit symm. Kern. zurückgeführt. Die Lsg. der Integralgleichung liefert direkt die Mittelwerte der Elektronenverschiebungen. Aus diesen wird das Feld in einem weit entfernten Aufpunkt berechnet und mit den entsprechenden Formeln für den homogenen Körper verglichen. Es folgen dann für den Brechungsquotienten die DRUDE-VOIGTschen Formeln, die durch die genauere Berechnung des erregenden Feldes in bekannter Weise vervollständigt werden. Die Art der Mittelwertbildung wird diskutiert und ihre Berechtigung durch die Berechnung der mittleren Intensität in einem entfernten Aufpunkt geprüft. Dabei ergaben sich dieselben Dispersionsformeln wie aus der Betrachtung des Feldmittelwertes. (Ann. der Phys. [4] **50**. 1—52. 6/6. 121—62. 15/6. [26/2.].) BYK.

W. Herz, *Über die Regeln von Guldberg und Trouton-Nernst in homologen Reihen von Verbindungen*. Anschließend an die früher veröffentlichten Berechnungen bei Elementen u. einfachen anorganischen Verbb. (Ztschr. f. anorg. Ch. 9

1; C. **1916**. I. 819) gibt Vf. auf Grund der vorhandenen Literatur tabellarische Zusammenstellungen der Kpp., kritischen Tempp. und der molekularen Verdampfungswärmen für einige homologe Reihen organischer Stoffe (KW-stoffe, Alkohole, Äther, Säuren, Ketone, Nitrile, Ester, Amine). Die GULDBERGsche Regel trifft annähernd zu. Die kritischen Tempp. nehmen im allgemeinen in homologen Reihen mit wachsendem Kohlenstoffgehalt langsamer zu als die Kpp.; beide wachsen mit dem Mol.-Gew. Die TROUTONsche Regel zeigt bei den Alkoholen und den Fettsäuren Abweichungen, welche auf die abnormen Mol.-Verhältnisse dieser Fll. hinweisen. Die Werte der NERNSTschen Formel wachsen mit steigendem Kohlenstoffgehalt, während die TROUTONschen Quotienten keine regelmäßige Reihenfolge zeigen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **95**. 253—56. 26/5. [6/3.] Breslau. Pharmaz. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Anorganische Chemie.

Richard Lorenz und **I. Posen**, *Konstitutionsbestimmung von komplexen Salzen durch Überführung und Leitvermögen.* Vff. erörtern mathematisch die Theorie der Konstitutionsbest. komplexer anorganischer Salze mittels Überführungszahl und elektrischer Leitfähigkeit. Durch Überführungsbestst. allein erhält man vielfach keinen Aufschluß über die Konstitution. Erst der Vergleich von Überführungszahlen mit den Leitfähigkeiten liefert eine eindeutige Entscheidung dafür, in welche Ionen das Salz gespalten ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. **95**. 340—52. 26/5. [7/3.] Frankfurt a. M. f. Inst. physik. Chem. d. Univ.) GROSCHUFF.

E. Moles, *Über die absolute Dichte des Bromwasserstoffgases.* Die Bestst. der absol. D. des HBr-Gases, dargestellt durch Zers. von PBr_3 mit W. u. durch Einw. von Br auf H_2S, ergaben im Mittel den Wert 3,6444 g pro l. — Bei den Bestst. stellten sich einige Schwierigkeiten ein. Eine derselben bestand in der Einw. des HBr-Gases, selbst in völlig trocknem Zustande, auf das Hg der Meßapparate. Eine weitere Störung bestand in der Einw. des HBr-Gases auf P_2O_5 bei gewöhnlicher Temp. unter dem Einflusse des Lichtes. Endlich wurde beobachtet, daß sich bei dem Versuch, das HBr-Gas durch Einw. von Brom auf Naphthalin darzustellen, gleichzeitig ein anderes leichteres Gas bildet, welches im verflüssigten HBr ll. ist und in der Nähe des Kp. des HBr, wenn auch niedriger als dieses, sd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 686—88. [1/5.*] Genf. Lab. f. physik. Chem.) DÜSTERB.

L. Pissarshewski und **N. Awerkiew**, *Katalytische Methode zur Abscheidung von festem Jod aus Lösungen.* (Vorläufige Mitteilung.) *Ferriionen* beschleunigen ganz außerordentlich den Übergang von *Jodionen* unter dem Einfluß von $HClO_3$ in freies *Jod*, d. h. die Rk.: $6H^{\cdot} + 6J' + ClO_3' = 3H_2O + Cl' + 3J_2$. Das Jod scheidet sich dabei als feines Pulver oder in Krystallform aus, in Abhängigkeit von der Konzentration der Jodlsg., von der Katalysatormenge usw. Die Wrkg. der Ferriionen beruht auf folgendem: Ferriionen führen Jodionen in freies Jod über: $Fe''' + J' = Fe'' + J$; die gebildeten Ferroionen werden durch die $HClO_3$ in Ferriionen übergeführt usw. Bei Verss. mit Normallsgg. genügte die Ggw. von einem Ferriion auf 56 Jodionen. Zwecks Jodgewinnung wird die Jodsalze enthaltende Lsg. mit H_2SO_4 angesäuert und mit der ber. Menge Chlorat u. einigen ccm Ferri- oder Ferrosalz versetzt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 2057—60. 16/1. Ekaterinoslaw. Berginst.) SCHÖNFELD.

L. Pissarshewski und **S. Tjelny**, *Elektrolytische Methode zur Darstellung von festem Jod aus Lösungen.* (Vorläufige Mitteilung.) Vff. versuchten, Jod aus der

Lsg. des Gemisches der Chloride, Bromide u. Jodide elektrolytisch abzuscheiden. Der dazu verwendete App. ist im Original gezeichnet. Die äußerst geringe Geschwindigkeit der Elektrolyse hat jedoch Schwierigkeiten verursacht. Unter Mitwrkg. von **Awerkiew** wurde ein App. konstruiert zur Extraktion der Jodide aus der Asche mittels A. Um aus der alkoh. Lsg. das Jod abzuscheiden, verwendeten Vff. einen App. (ohne Diaphragma) mit Sn-Anoden; als Kathode kann eine Kohlenelektrode verwendet werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 2060—63. 16/1. Ekaterinoslaw.) SCHÖNFELD.

Bror Gustavson, *Über die Adsorption durch Kohle in alkoholischen Lösungen.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 459; C. **1915**. II. 1166.) Nachzutragen ist: Die Formel von FREUNDLICH vermag die Adsorption von Essigsäure durch Kohle bei einer Änderung der Konzentration von 0,00003—0,7, also um das 23000-fache, sehr gut wiederzugeben, während die Adsorption von 0,007—0,412, also um das 60-fache, variierte. (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 385—409. 30/5. [August.] 1915. Stockholm. Chem. Lab. d. Univ.) BYK.

Gustav Tschermak, *Über die gleichzeitige Abscheidung von zweierlei Kieselsäuren aus demselben Silicat.* Das Magnesiumsilicat *Forsterit*, $SiMg_2O_4$, liefert bei der Behandlung mit verd. S. (HCl, H_2SO_4, HNO_3) das Sol der Orthokieselsäure, bei Einw. von höchst konz. Säure einen flockigen Nd. von Metakieselsäure. Bei mittlerer Konzentration der einwirkenden S. bilden sich gleichzeitig beide Kieselsäuren nebeneinander. Die übrigen bisher untersuchten Silicate desselben Typus ($SiFe_2O_4$, $SiMgCaO_4$, $SiZn_2O_4$) ergaben immer nur Orthokieselsäure. Von allen diesen Silicaten besitzt das Atomvolumen beim Forsterit den niedrigsten Wert. Dementsprechend würde sich für die B. von Orthokieselsäure aus Forsterit außer der chemischen noch eine Volumenergie berechnen, die viel größer ist als bei der B. von Metakieselsäure aus demselben Silicat. An Atomnetzen der genannten rhombischen Silicate lassen sich die bisher bekannten Umwandlungen des Forsterits anschaulich machen. — Der *Lievrit*, $Si_2FeHFe_2CaO_9$, verhält sich gegen Säurelsgg. ähnlich wie der Forsterit und liefert bei der Einw. von mittlerer Konzentration gleichzeitig beide Kieselsäuren. Dadurch erklärt sich die Unstimmigkeit der Beobachtungen von HIMMELBAUER (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **115**. 1187; C. **1907**. I. 292) und BASCHIERI (Atti soc. Tosc. di sc. nat. Pisa. Proc. verb. **17**. 31; C. **1909**. I. 1260) bezüglich der Hemmungspunkte bei der Emanation. Für das Atomvolumen des Lievrits ergibt sich derselbe Wert wie für Forsterit, ferner läßt sich ein diesem entsprechendes Atomnetz finden, in dem die Raumverhältnisse den beobachteten Krystalldimensionen analog sind. In zweifelhaften Fällen kann nach alledem das Verhalten gegen verd. S. zur richtigen Erkenntnis jener Kieselsäure führen, von der das Silicat sich theoretisch ableitet. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **125**. 16 SS. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

J. Stark, *Tatsachen und Folgerungen über Zahl und Koppelung von Elektronen im Wasserstoffatom.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **49**. 179; C. **1916**. I. 826.) Der Chemiker will mit Hilfe der Atomstruktur ein tieferes Verständnis der chemischen Valenz gewinnen, als es die Einzelkrafthypothese zuläßt. Hierzu genügt es, die chemischen Kräfte aus statischen elektrischen Feldern an der Atomoberfläche abzuleiten. Für die den Physiker interessierenden spektralanalytischen Eigenschaften dagegen ist auch eine Kenntnis des Atominneren von nöten. Seine eigenen an die Erfahrung anknüpfenden Betrachtungen beschränkt Vf. zunächst auf die Struktur des Wasserstoffatoms. Das abtrennbare Valenzelektron muß exzentrisch zu dem positiven Atomkern liegen, wie unter anderem die elektrische Deutung der Bindung

der H-Atome im H_2-Molekül es fordert. Von den bekannten drei Spektren des Wasserstoffes wird das BALMERsche Serienspektrum auf das positive H-Atomion, das blaue Bandenspektrum auf das neutrale H-Atom zurückgeführt. Das SCHUMANNsche Spektrum, welches aus sehr vielen Linien zwischen 1600 u. 1000 Angström im äußersten Ultraviolett sich zusammensetzt, verdankt wahrscheinlich dem neutralen H_2-Molekül seinen Ursprung. Als Zentren der Serienlinien ist eine Mehrheit von Elektronen anzunehmen, da nur so die zahlreichen Linien wie auch die elektrische Zerlegung der einzelnen Linie in mehr als drei Komponenten verständlich wird. Gestützt wird diese Anschauung auch durch den Umstand, daß sich der Unterschied der Intensitäten der kurz- und der langwelligen Komponenten umkehrt, wenn die Richtung des elektrischen Feldes umgekehrt wird. Das abtrennbare Valenzelektron des neutralen H-Atoms gehört nicht dem System der Serienelektronen an, sondern nimmt eine ausgezeichnete Stellung in der Atomstruktur ein. Demgemäß bringt das elektrische Feld an den Wasserstoffbandenlinien keine symmetrische Zerlegung hervor wie bei den Serienlinien und bewirkt eine beträchtlich kleinere Frequenzänderung. Die Sonderstellung des Valenzelektrons wird durch die unsymmetrische Stellung zum positiven Atomkern, die schon aus rein chemischen Tatsachen hervorging, erläutert. Für die Geschwindigkeit der Elektronen im H-Atom werden aus einer Anzahl von Erscheinungen obere Grenzen von $2 \cdot 10^4$ cm·sec^{-1} bis zu $3 \cdot 10^5$ cm·sec^{-1} abgeleitet. Die einzelnen Frequenzen innerhalb eines und desselben Spektrums werden einzelnen Zuständen des schwingungsfähigen Gesamtsystems, nicht aber den einzelnen Elektronen als solchen zugeschrieben. Dafür spricht auch das Intensitätsverhältnis der einzelnen Glieder der Serie. Die in der Serie aufeinanderfolgende Schwingungsformen des H-Atomions erreichen ihre größte Amplitude nicht unmittelbar nach dem erregenden Stoß gleichzeitig, sondern füllen sich langsam in einem geordnet verlaufenden Vorgang hintereinander mit Energie bis zu einem Höchstwert. Dieser Vorgang ist nur möglich, wenn jede Schwingungsform ihre Energie nicht restlos ausstrahlt, sondern einen mehr oder minder großen Betrag an die folgenden Serienglieder weitergibt. Ähnlich wird der Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Frequenz nicht als eine Beeinflussung der Schwingungen der einzelnen Elektronen aufgefaßt, sondern als eine Deformation der gesamten Atomstruktur, aus der dann sekundär die einzelnen Frequenzänderungen folgen. (Ann. der Physik [4] **50**. 53—88. 6/6. [10/4.] Aachen. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

Jaroslav Milbauer und **Kamil Kohn**, *Studie über Chromgelb.* I. Teil. *Über das System* $PbSO_4 + K_2CrO_4 \rightleftharpoons PbCrO_4 + K_2SO_4$. Die Rk. wurde vom Standpunkte des chemischen Gleichgewichtes und der Phasenlehre studiert und gefunden, daß sie in der Richtung von links nach rechts fast vollständig und ziemlich rasch verläuft, so daß sie genau verfolgt werden kann. Dagegen ist die Geschwindigkeit in der entgegengesetzten Richtung sehr klein, und die Bewegung kann nur auf Grund der überaus großen Empfindlichkeit der Reaktion:

$$CrO_4'' + 8H^{\cdot} + 3J' = Cr''' + 4H_2O + 3J_2$$

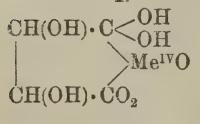
erfaßt werden. Durch Best. der Stabilität wurde bewiesen, daß die feste Phase $PbSO_4$ unmöglich neben K_2CrO_4, K_2SO_4 und $PbCrO_4$ existieren kann. Auch die Existenz eines Doppelsalzes ist unwahrscheinlich. Die Gleichgewichtskonstante hat einen so kleinen Wert, daß bei der graphischen Darst. der Isotherme das Existenzgebiet des $PbSO_4$ praktisch verschwindet. Die Rk.-Geschwindigkeit vergrößert sich mit wachsender Temp. Für die Praxis folgt aus der Arbeit, daß man für die Fabrikation des Chromgelbs auch vom $PbSO_4$ ausgehen und je nach den äußeren Verhältnissen (Temp., Konzentration u. Zeit) zu verschiedenen Farbtönen

gelangen kann. Außerdem zeigen die Verss., daß es richtiger ist, mit einem Überschuß von Bleiacetat zu arbeiten, weil kein Chromat zurückbleibt, welches einen Teil des gefällten, für die Beständigkeit der Farbe unbedingt nötigen Bleisulfats infolge der großen Geschwindigkeit der Rk.: $PbSO_4 + K_2CrO_4 \rightleftharpoons PbCrO_4 + K_2SO_4$ in Bleichromat überführen könnte. Auch die Sulfochromattheorie, welche die Beständigkeit des citronengelben Chromgelbs auf Bleisulfochromate zurückführt, ist sehr unwahrscheinlich, da nach der vorliegenden Arbeit die Existenz dieser Doppelsalze zweifelhaft erscheint. (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 410—30. 30/5. [10/11.] 1915. Prag. Chem. Lab. d. anorgan. Technol. an der K. K. böhmischen Techn. Hochschule.) Byk.

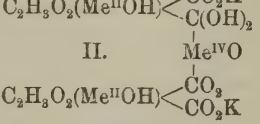
Walther Hempel, *Die Synthese des Obsidians und Bimssteins. Obsidian* läßt sich dadurch herstellen, daß man entsprechende Glassätze unter hohem Wasserdampfdruck einschmilzt. *Bimsstein* entsteht, wenn nach dem Einschmelzen plötzliche Druckentlastung und Abkühlung stattfinden. Es existieren keine Eisenoxydsilicate. Eisenoxyd kann darum beim Bezeichnen der Silicate nicht als an Kieselsäure gebunden angesehen werden. Die Kieselsäure verhält sich dabei genau entsprechend der Kohlensäure. Aus passend zusammengefalteter 0,02%ig. starker Platinfolie lassen sich beliebig große Platingefäße herstellen als Ersatz für die gebräuchlichen starkwandigen, vorausgesetzt, daß man sie in passende Gefäße aus Porzellan, Quarzglas oder Magnesia dicht einsetzt. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 173 bis 175. 25/4. [10/3.].) Jung.

Spencer Umfreville Pickering, *Verbindungen des Eisens, Mangans, Bleis und der Metalle der zweiten Gruppe.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **107**. 942; C. **1915**. II. 875.) Die Existenz von Metallverbb. organischer SS. wird dadurch angedeutet, daß das Metallsalz mit Alkali eine l. Verb., anstatt eines unl. basischen Salzes gibt, und sie steht fest, wenn das organische Salz in zwei Formen, nämlich als wl., krystallisiertes Salz und als viel leichter l., amorphe, meist als Emulsion zu erhaltende, dem Salz isomere und in das krystallisierte Salz übergehende Verb. vorkommt. Zur Darst. der Metallverbb. löst man das Hydroxyd oder Carbonat in Weinsäure, Äpfelsäure und Citronensäure, auch Traubensäure, und fällt mit A., oder man setzt ein anorganisches Salz des Metalles mit dem K-Salz der organischen S. um. Den Metallverbb. wird die Formel I. gegeben. Bei Zusatz von Alkali wird

I.



II.



das aufgenommene H_2O durch KOH ersetzt, da die Lsgg. erst durch nahezu 1 KOH schwach alkal. werden. Voll alkal. werden die Salze des Ni, Fe, Zn und Pb erst, wenn etwa das Verhältnis $3Me'' : 4K$ erreicht ist, das der B. von Verb. II. entspricht, die beim Cu allein existiert. Das Verhalten der Fe-Verb. ergibt, daß die Metallverbb. nicht notwendig stark gefärbt sind. Eine weitere neue Feststellung liegt in der begrenzten Löslichkeit einiger dieser Emulsionen. Alle Metallverbb. enthalten das Metall im Anion. — Die Löslichkeiten der normalen Salze sind in g Metall in 100 ccm ausgedrückt: *Tartrate:* Mn 0,072 (15°), Fe 0,026 (8°), Mg 0,10 (15°), Zn 0,018 (8°), Cd 0,013 (8°), Hg 0,002 (15°), Pb 0,002 (15°). — *Saure Tartrate:* Ca 0,007 (15°), Sr 0,04 (15°), Ba 0,01 (15°). — *Racemate:* Mn 0,018 (8°), Fe 0,045 (8°). — *Citrate:* Mn 0,36 (15°), Fe 0,11 (8°), Mg 0,102 (15°), Zn 0,167 (8°), Cd 0,020 (8°), Pb 0,003 (8°), Ca 0,018 (15°), Ba 0,096 (15°). — *Saure Citrate:* Ca 0,11 (15°), Sr 0,016 (15°), Ba 0,023 (15°). — *Malate:* Mn 0,18 (15°), Fe 0,37 (8°), Mg 0,47 (15°), Zn 0,091 (8°), Hg 0,015 (8°), Pb 0,012 (8°), Ca 0,07 (15°), Sr 0,004 (15°), Ba 0,44 (15°). — *Saures Malat:*

Ba 0,14 (15°). — Für die Metallverbb. konnten wegen der schnellen Umwandlung in die n. Salze nur Mindestwerte gefunden werden, die aber stets erheblich größer sind als die Löslichkeiten der n. Salze. Wegen der weiteren Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 235—50. März 1916. [19/10. 1915.] Harpenden.) FRANZ.

Conrad Amberger, *Hydrosole des Quecksilbers und seiner Sauerstoffverbindungen.* Unter den verschiedenen organischen Schutzkolloiden, durch deren Zusatz es gelingt, anorganische Hydrosole zu stabilisieren, zeigen die Eiweißspaltungsprodd. (Protalbin- und Lysalbinsäure in Form ihrer Alkalisalze) im allgemeinen besonders starke Schutzwrkgg., und man kann, unter Anwendung des PAALschen Verf., die anorganischen Hydrosole durch Eindampfen in fester, jahrelang haltbarer, in W. l. Form gewinnen. Vf. beobachtete, daß unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen und Anwendung geeigneter Reduktionsmittel andere im allgemeinen eine weit geringere Schutzwrkg. ausübende Substanzen (Gummi, Dextrin usw.) für die *Darstellung dauernd haltbarer, kolloider, therapeutisch wirksamer Quecksilberpräparate* besser geeignet sind. Mischt man gewisse Albuminate (Glutin, Gummiarten, besonders Dextrin oder Pflanzenschleime) mit Pyrogallol, Brenzcatechin, gewissen Aminophenolen, und gibt man Quecksilbersalze (z. B. $HgCl_2$) zu, so entstehen weiße bis gelbe Ndd., die durch Zusatz von A. noch vermehrt werden können. Setzt man nun diesen Suspensionen Alkali zu, so erfolgt momentan Reduktion, und das Hg scheidet sich in kolloider Form und ziemlich frei von Reaktionsnebenprodd. ab. Nach diesem Verf. konnten feste Hydrosole mit einem Hg-Gehalt bis 80% dargestellt werden. Die Präparate lösen sich leicht in W. zu einer im auffallenden Licht stahlblauen, in Durchsicht rotbraunen Fl. und besitzen therapeutische Wrkgg. bei intravenöser Anwendung. Anorganische Reduktionsmittel, wie Hydroxylamin und Hydrazin, erwiesen sich als ungeeignet, da durch diese schon vor B. der erwähnten Ndd. Reduktion zu Hg erfolgt, das dann kein beständiges Hydrosol bildet.

Werden die genannten Schutzkolloide (Albuminoide, Pflanzenschleime, Gummiarten) ohne Zusatz eines organischen Reduktionsmittels mit Alkalilaugen gemischt und in diese Mischungen Quecksilberoxydsalze eingetragen, so entsteht Quecksilberoxyd als Hydrosol. Durch Zusatz von A. läßt sich reines, festes, *kolloides Quecksilberoxyd* (körnige, gelbrote M.) gewinnen, das, vor Licht geschützt, lange haltbar ist und sich leicht in W. zu einer gelbroten, klaren Fl. löst. Es zeigt therapeutische Wrkg. bei Krankheiten, die durch Spirochäten u. Gonokokken veranlaßt sind. — Ein *kolloides Quecksilberoxydul* läßt sich durch Mischen von Quecksilberoxydhydrosol mit Quecksilberhydrosol in äquivalenten Mengen darstellen. Auch durch trockenes Verreiben der festen Präparate im Porzellanmörser gelingt die Darst. Das Präparat (braunschwarze M.) löst sich in W. zu einer braunschwarzen Fl., die im Licht allmählich unter Sedimentation von Hg in eine gelbrote HgO-Lsg. übergeht. (Kolloid-Zeitschrift **18**. 97—101. April. [22/2.] Erlangen. Kgl. Untersuchungsanstalt.) GROSCHUFF.

A. Ssachanow und **A. Grünbaum**, *Untersuchungen über die Überführungszahlen in nichtwässerigen Lösungen.* Vf. untersuchte die *Überführungszahlen des Ag in $AgNO_3$* in Gemischen von *Anilin* mit *Pyridin* und in reinem Anilin. Die Überführungszahlen des Ag in Gemischen von Anilin mit Pyridin, in Pyridin und in *Acetonitril* nehmen mit der Konzentration ab. Bei einer u. derselben Konzentration nehmen die Überführungszahlen mit sinkender DE. des Lösungsmittels ab. In Anilin nehmen die Überführungszahlen des Ag mit der Konzentration zu. Die Ergebnisse lassen sich durch die B. von komplexen Anionen, $Ag(NO_3)_2'$, und von

komplexen Kationen, $(AgNO_3)^{'}$, erklären. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1769 bis 1789. 8/11. 1915. Anorgan. u. physik.-chem. Lab. Univ. Odessa.) SCHÖNFELD.

A. Gutbier, *Die Einwirkung von Sauerstoff auf Rhodium.* Nach Verss. von **A. Hüttlinger** und **O. Maisch**. Aus den angestellten Unterss. hat sich ergeben, daß *Rhodium* beim Glühen in *Sauerstoff* bei Tempp. von 600, 700, 800 und 1000° immer die gleiche Menge Sauerstoff aufnimmt. Diese betrug im Mittel 23,25%. Das Reaktionsprod. enthält durchschnittlich 18,86% Sauerstoff und stellt also die Verb. Rh_2O_3 dar, für welche sich ein O-Gehalt von 18,91% berechnet. Beim Glühen von Rhodium an der Luft wird weder RhO, noch $Rh_5O_6 = 3RhO,Rh_2O_3$ erhalten, sondern es entsteht ausschließlich Rh_2O_3. Die Farbe des Glühprod. ist nicht schwarz, sondern grauschwarz. Der Einfluß der Temp. auf den Oxydationsverlauf ist sehr bedeutend. Bei gewöhnlicher Temp. ist keine Einw. von Sauerstoff auf Rhodium nachzuweisen; je höher die Temp. wird, um so schneller geht die Oxydation vor sich. Die Reaktionsgeschwindigkeiten bei 600, 700, 800 und 1000° verhalten sich wie 1 : 30 : 70 : 80. Bei 1100 und 1150° zeigen Rhodium und Sauerstoff keine Verwandtschaft mehr zueinander. Die Verb. Rh_2O_3 zerfällt bei dieser Temp. in ihre Bestandteile. Aus allem ist zu folgern, daß die Angaben von CLAUS (Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854) und seine Annahme, BERZELIUS habe mit rutheniumhaltigem Rhodium gearbeitet, nicht bestätigt werden können. Die Befunde von BERZELIUS u. TH. WILM finden ihre Erklärung darin, daß beide Forscher ihre Verss. nicht zu Ende geführt, sondern vorzeitig abgebrochen haben. (Ztschr. f. anorg. Ch. **95**. 225—46. 26/5. [9/2.] Lab. f. Elektrochemie u. Techn. Chem. d. Techn. Hochschule Stuttgart.) JUNG.

A. Gutbier, *Zur Kenntnis des Rhodiums.* Nach Verss. von **A. Hüttlinger**. Untersucht wurde die Einw. von *Chlor* und *Brom* auf *metallisches Rhodium*. Die Einw. von Chlor setzt erst bei Tempp. über 250° ein, und die Chlorierung steigt dann gleichmäßig an. Es wurde eine Gewichtszunahme von 100,40% festgestellt, die einem Chlorgehalte des Reaktionsprod. von 50,10% entspricht, also dem Chlorid $RhCl_3$. Bei der Bromierung zeigt es sich, daß die Temp. von 250° überschritten werden muß, ehe Rhodium von Br angegriffen wird. Das Gewicht nimmt zunächst ziemlich schnell zu, um sich dann wieder zu verringern. Erreicht wurde eine einem Bromgehalt von 33,28% entsprechende Gewichtszunahme von 47,88%. Bei einem anderen Verf. wies das tief dunkle, stark hygroskopische Reaktionsprodukt eine Gewichtszunahme auf, die einem Bromgehalte von 43,45% entsprach. Eine wohldefinierte Verb. konnte also nicht erhalten werden. Es scheint somit, daß, wenn überhaupt die B. des Bromids, $RhBr_3$, erfolgt, man es hier mit einem von der Temp. stark beeinflußten Gleichgewichte $2Rh + 3Br_2 \rightleftharpoons 2RhBr_3$ zu tun hat. (Ztschr. f. anorg. Ch. **95**. 247—52. 26/5. [9/2.] Lab. f. Elektrochem. u. Tech. Chem. d. Techn. Hochschule Stuttgart.) JUNG.

Organische Chemie.

Sosale Garalapury Sastry, *Eine Studie über die Eigenschaften gewisser chlorierter Kohlenwasserstoffe.* (Vgl. Vf., Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 94; C. **1916**. I. 1011.) *Tetrachloräthan* (50 g) zers. sich bei leichtem Erwärmen mit festem KOH (17,3 g) in heftiger Rk. unter Wärmeentw. in *Dichloräthylen*, *Trichloräthylen* und wahrscheinlich auch *Perchloräthylen*; zugleich bildet sich infolge weiterer Zers. des Dichloräthylens *Chloracetylen*. Bei Einw. von alkoh. KOH (34,6 g KOH gel. in A.) auf Tetrachloräthan (100 g gelöst in 50 ccm A.) unter Kühlung entstanden nahezu

90% der Theorie Trichloräthylen. Dieser KW-stoff bildet mit A. ein konstant bei 70—71° sd. Gemisch; das Mischungsverhältnis ist nicht festgestellt worden. Bei Einw. von Na-Alkoholat (6,8 g Na gel. in wenig absol. A.) auf Tetrachloräthan (50 g) entstand unter Wärmeentw. fast quantitativ Trichloräthylen nach:

$$CHCl_2 \cdot CHCl_2 + C_2H_5Na = CHCl : CCl_2 + NaCl + C_2H_5OH.$$

In ähnlicher Weise wurde *Pentachloräthan* durch Einw. von KOH zers. unter B. von *Perchloräthylen* nach: $CCl_3 \cdot CHCl_2 + KOH = KCl + CCl_2 : CCl_2 + H_2O$. *s-Dichloräthylen* wird durch festes KOH nicht zers., wohl aber durch alkoh. KOH unter B. von Chloracetylen (vgl. Ghosh, Journ. Chem. Soc. **107**. 1597 [1915]; C. **1916**. I. 214). Auch *Trichloräthylen* ist verhältnismäßig beständig gegen festes und wss. Alkali, leicht wird es dagegen von alkoh. KOH unter B. eines brennbaren Gases (vielleicht Mono- oder Dichloracetylen) zers. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 450—52. 29/4. [22/3.*].) Rühle.

I. Ostromysslenski, *Über die Umwandlung von Erythren in Cyclobutanderivate (Bromcyclobutan und Cyclobutanol). Über die Abspaltung verschiedener Radikale in 1,4-Stellung.* Vf. erhielt *Erythren* aus 2 Cyclobutanderivaten, u. zwar aus *Monobromcyclobutan* und aus *Cyclobutanol* durch Abspaltung von HBr, bezw. H_2O. Erythren bildet sich also durch Isomerisation aus *Cyclobuten*. Die *Abspaltung von Halogen in 1,4-Stellung* verläuft also im Sinne der Formel:

$$BrCH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2Br \ (+ Zn) \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \cdot CH \\ | \quad \| \\ CH_2 \cdot CH \end{matrix} \longrightarrow CH_2 : CH \cdot CH : CH_2.$$

Experimentelles. *1,2,3,4-Tetrabrombutan*, erhalten durch Erhitzen von *Bromcyclobutan* mit Chinolin auf 110—120° und Auffangen der gasförmigen Reaktionsprodd. über Br; Nadeln; F. 117°. — Leitet man *Cyclobutanol*dämpfe über Tonerde bei 300—350°, so erhält man *Erythren* mit theoretischer Ausbeute. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1978—82. 17/12. 1915. Technol. Inst. Moskau.) Schönfeld.

I. Ostromysslenski, *Über die Analyse, Reinigung und qualitative Reaktionen des Isoprens.* II. *Über die Struktur des Benzolringes.* Die Verbb. der *Diolefine mit SO_2* (vgl. Badische Anilin- & Soda-Fabrik, DRP. Nr. 59862, Kl. 12o, Gr. 2) sind nur in aromatischen Aminen l.; beim Versetzen der h. Anilinlsgg. mit A. scheiden sich die Verbb. in Form von weißen Kolloiden aus, die Kautschukeigenschaften besitzen. Beim Liegen verlieren diese Stoffe ihre Elastizität, sie werden leimig und verwandeln sich schließlich in ein feines Pulver. — *Best. von Isopren* im Rohprod.: 200 g Rohisopren, das Butylene, Amylene usw. enthält, werden mit 1500 ccm rauch. HCl durchgeschüttelt. Die obere dunkle, aus Chloriden bestehende Schicht wird mit k. gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und destilliert. Bei 40—50° gehen nur einige Tropfen der KW-stoffe über. Die Fraktion 50—90° enthält Butylen- und Amylenchloride. Es folgt eine Fraktion 90—130°, dann steigt die Temp. auf 142°, den Kp. des *Isoprendihydrochlorids*. Die Fraktion 90—130° enthält manchmal bedeutende Mengen Isoprendihydrochlorid, sie muß deshalb sorgfältig fraktioniert werden. — Zwecks *Trennung des Isoprens von Amylenen* usw., welche die *Polymerisation des Isoprens* stark behindern, wird das Rohisopren zunächst über Al-Feile oder Al-Draht zweimal fraktioniert. In der Vorlage wird ein Prod. bis zum Kp. 42° aufgefangen. Das erhaltene Isopren (3 kg) läßt man 10—24 Stdn. mit 8—10 g Natriumdraht stehen; nach Zugabe von 100 g BaO_2 erhitzt man das Gemisch 1 Stde. und destilliert das Isopren auf dem Wasserbade; das Prod. enthält jetzt 90—100% Isopren. Chemisch reines Isopren

liefert beim Erhitzen mit Na einen eigenartigen, anormalen *Kautschuk*, der vom *Natriumisoprenkautschuk* völlig verschieden ist. — Struktur des Benzolringes. Es wird auf eine Reihe von Rkk. hingewiesen, aus denen eine weitgehende Analogie zwischen *Benzol* und den *KW-stoffen mit konjungierter Doppelbindung* hervorgeht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1983—88. 17/12. 1915. Moskau. Lab. des Vfs.) SCHÖNFELD.

I. Ostromysslenski, *Über die Reaktion der Übertragung der Elemente der Halogenwasserstoffsäure von einem organischen Radikal auf das andere. Einwirkung von Chlor auf Trimethyläthylen.* Bei Einw. von Cl auf *Trimethyläthylen* bildet sich (vgl. KONDAKOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **17**. 302) *Trimethyläthylenchlorid*, $C_5H_{10}Cl_2$, *Trimethyläthylenhydrochlorid*, $C_5H_{11}Cl$, *Chlorisoamylen*, C_5H_9Cl, und *Trichlorisopentan*, $C_5H_9Cl_3$. Das Hydrochlorid bildet sich nicht, wie bisher angenommen wurde, aus Trichlorisopentan, sondern hauptsächlich aus dem Dichlorid:

$$C_5H_{10} + Cl_2 = C_5H_{10}Cl_2 \; (+ \; C_5H_{10}) \longrightarrow C_5H_9Cl + C_5H_{11}Cl.$$

Experimentelles. 100 g Trimethyläthylen liefern bei Einw. von Cl bei —20 bis —15° 100 g Monochlorisoamylen + Trimethyläthylenhydrochlorid (je 50%), 20 g Trimethyläthylendichlorid und 8 g Trichlorisopentan. Bei einem anderen Versuch wurden aus 100 g Trimethyläthylen erhalten: 52 g Chlorisoamylen, 59 g Hydrochlorid, 25 g Trimethyläthylendichlorid u. 19 g Trichlorisopentan. Nur 11,6 g des Hydrochlorids konnten auf Kosten des Trichlorids entstehen; die übrigen 48 g haben sich aus dem Dichlorid gebildet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1988 bis 1991. 17/12. 1915. Moskau. Lab. des Vfs.) SCHÖNFELD.

I. Ostromysslenski, *Neue Methode zur Darstellung von Estern ungesättigter Alkohole aus Aldolen.* I. *Essigsäureester des Crotylalkohols.* (Vgl. C. **1916**. I. 781. 831.) *Crotylacetat*, $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2OCOCH_3$, erhalten durch Versetzen von 50 g Aldol mit 12 g Mg in Hg u. 100 ccm Bzl.; nachdem das Gemisch aufgehört hat, zu sieden, wird es noch 4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, filtriert, mit W. versetzt u. 2—3 Stdn. erhitzt; darauf wird das Prod. mit Aceton, Ä. und Bzl. extrahiert und nach Entfernung der Lösungsmittel im Vakuum destilliert; Kp. 128,5—129,5°; wird durch Tetranitromethan braunrot gefärbt. Über die Umwandlung des Esters in Erythren vgl. l. c. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1991—93. 17/12. 1915. Moskau. Lab. des Vfs.) SCHÖNFELD.

A. Arbusow und **A. Iwanow**, *Über die atomare Refraktion des Phosphors in einigen organischen phosphorhaltigen Verbindungen.* Vff. untersuchten die atomare Refraktion des Phosphors in einigen Verbindungen zwecks Feststellung, ob diese in homologen Reihen konstant ist, und ob sie sich mit der Wertigkeit des P verändert. Der Brechungsindex wurde im *Refraktometer* von PULFRICH bestimmt (Ztschr. f. physik. Ch. **18**. 294). Nach den Angaben der Originalvorschrift konnte Temperaturkonstanz in $^1/_{100}$-Graden nicht erreicht werden. Erst bei Verwendung einer Bleischlauge, welche in das Wasserbad eingetaucht war, dessen W. mit einem elektrischen Rührer erwärmt, und dessen Temp. mit einem Hg-Thermoregulator reguliert wurde, konnten die Temperaturschwankungen auf 0,04° beschränkt werden. Die Molekularrefraktionen wurden nach A. und L. LORENTZ berechnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I. zusammengestellt (s. S. 309).

Wie aus der Tabelle I. hervorgeht, ist die Atomrefraktion des dreiwertigen P im Äthylester der phosphorigen S. höher, als die des fünfwertigen P in den untersuchten Verbb. Die ziemlich bedeutenden Schwankungen in der Refraktion des fünfwertigen P sind auf konstitutive Einflüsse zurückzuführen. Die Angaben von

Tabelle I.

Verb.	Mol.-Gew.	Kp.	$D.^{10}_4$	Linie	n	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{n}{d}$	Atomare Refr. von P für D nach	
								Conradi	Traube
lester der horigen S., $OC_2H_5)_3$	166,16	52° (13,5 mm)	0,968 67	D	1,413 09	0,227 47	42,78	Für *0*	7,12
				H_α	1,410 73	0,256 18	42,57		
				H_β	1,419 17	0,260 79	43,33	7,45	
				H_γ	1,424 23	0,263 55	43,79		
phosphin-äthylester, $H_5)(OC_2H_5)_2$	166,16	96,6° (19,5 mm)	1,025 93	D	1,416 27	0,244 74	40,67	Für 0′	5,01
				H_α	1,414 34	0,243 75	40,50	5,34	
				H_β	1,421 07	0,247 22	41,08	Für 0″	
				H_γ	1,425 24	0,249 36	41,43	4,57	
iäthyl-rige Säure, $(OC_2H_5)_2H$	138,128	76° (14 mm)	1,075 68	D	1,408 23	0,229 88	31,75	Für 0′	5,47
				H_α	1,466 24	0,228 85	31,61	5,62	
				H_β	1,413 00	0,232 24	32,08	Für 0″	
				H_γ	1,416 99	0,234 21	32,35	4,86	
phorsäure-ylester, $P(OC_2H_5)_3$	182,16	99,2° (13 mm)	1,068 17	D	1,406 16	0,230 04	41,90	Für 0′	4,64
				H_α	1,404 36	0,229 14	41,74	5,05	
				H_β	1,410 73	0,232 31	42,32	Für 0″	
				H_γ	1,414 49	0,234 18	42,66	4,28	

Tabelle II.

Verb.	Kp. (Vakuum)	Kp.	$D._4$ Kp.	Molekularvol.	Atomvol. von P, ber. nach Kopp
$H_5)_3$	52,0° (13,5 mm)	157,9°	0,813 93	204,15	32,25
$O(OC_2H_5)_2$.	94,6° (19,5 „)	203° (750 mm)	0,837 29	198,45	26,55
$H_5)_2OH$ . . .	76° (14 „)	188°	0,889 55	155,28	27,38
$_2H_5)_3$	99,2° (13 „)	215,5°	0,857 25	212,49	32,79

Cechini (Ztschr. f. physik. Ch. **16**. 242) über die Refraktion des P im Äthylester der phosphorigen Säure sind wohl darauf zurückzuführen, daß er ein unreines Prod. untersucht hatte. Zwecks Feststellung der *Beziehung zwischen der Refraktion und dem Molekularvolumen* wurde das *Atomvolumen des P* und das Molekularvolumen der vier P-Verbb. bestimmt. Vff. bedienten sich nicht der Methode von Traube, sondern bestimmten die DD. beim Kp. in einem von Arbusow konstruierten Apparat. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II. zusammengestellt. — Die erhaltenen Zahlen lassen in bezug auf den drei- und fünfwertigen P keine Schlüsse zu, auch sind die Werte für fünfwertigen P zu wenig konstant. Das Verhältnis Molekularvolumen : Refraktion der gleichen Verb. beträgt im Mittel 4,9 ± 0,3. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 2015—27. 17/12. 1915. Kasan.) Schönfeld.

Hj. Mandal, *Äthylaminochromverbindungen. II. Chlorpentaäthylaminochromisalze.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2055; C. **1916**. I. 92.) Es werden Verbb. beschrieben, die aus den *Chloropentamminchromiverbb.*, den *Chlorpurpureochromisalzen*, durch Ersatz sämtlicher NH_3-Gruppen durch *Äthylamin* hervorgehen. — *Chloropentaäthylaminochromichlorid*, $[ClCr(C_2H_5NH_2)_5]Cl_2$, erhalten durch Einw. von $CrCl_3$ auf Äthylamin unter starker Kühlung; dunkelrote Krystalle mit violettem Stich aus HCl-haltigem W.; 1 Tl. des Salzes ist in 9,35 Tln. W. von 18,5° l., l. in A., unl. in Ä. [Eine wasserhaltige Verbindung $CrCl_3, 5\,C_2H_5NH_2 \cdot H_2O$ (vgl. Lang,

Carson, Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 758; C. **1904**. II. 823) bildet sich unter diesen Bedingungen nicht.] Zers. sich in neutraler Lsg. unter Abscheidung von Chromhydrat; schwach saure Lsgg. sind bei Zimmertemp. haltbar; beim Erhitzen färbt sich die saure Salzlsg. mehr violett und gibt dann an $AgNO_3$ alles Cl ab; dabei findet B. von Aquopentaäthylaminochromisalz nicht statt. Beim Eindampfen der sauren Lsg. bleibt ein rotviolettes Doppelsalz zurück, das an der Luft zu einer grünen Lsg. zerfließt. Aus der konz. Lsg. des Chloropentaäthylaminochromichlorids fällt konz. HBr das Bromid, konz. HJ das Jodid und eingeleitetes HCl das unveränderte Chlorid. H_2PtCl_6 gibt mit der verd. Lsg. des Chlorids einen gelbbraunen, glänzenden Nd., H_2PtBr_6 einen orangeroten Nd. $HgCl_2$ gibt beim Stehen einen roten Nd., K-Bromo- und -jodomercuroat geben lilarote Ndd. K_2CrO_4 fällt nicht, $K_2Cr_2O_7$ liefert das Bichromat. *Pikrinsäure* gibt einen gelbbraunen Nd., der sich in rotbraune Krystalle des neutralen *Pikrats* umwandelt. Phosphormolybdänsäure ruft einen weißlichen, Ammoniumdiphosphorpentamolybdenat einen violetten Nd. hervor. $Na_2S_2O_6$ liefert das Dithionat. $SbCl_3$ und $BiCl_3$ geben mit sauren Lsgg. des Chlorids Doppelverbb. $AuCl_3$ gibt einen gelben, $H_4N[(SCN)_4Cr(NH_3)_2]$ einen violetten Nd. Gelbes Schwefelammonium liefert mit der neutralen Lsg. einen roten, beim Trocknen gelben Nd. vom Pentasulfid. $K_3Fe(CN)_6$, $K_3Cr(CN)_6$ u. $K_3Co(CN)_6$ liefern krystallisierte Ndd. H_2SiF_6 gibt keinen Nd. (Unterschied von der Ammoniakverb.); NH_4-Oxalat, Na-Pyrophosphat und $K_4Fe(CN)_6$ liefern keinen Nd. Molekulare Leitfähigkeit bei 25°:

V	125	250	500	1250	2500
Λ_{25}	189	204	217	232	245

D.^{18,5} 1,250; beim Lösen der Krystalle in W. beobachtet man eine drehende Bewegung. — *Chloropentaäthylaminochromibromid*, $[ClCr(C_2H_5NH_2)_5]Br_2$, aus dem Chlorid mit konz. HBr oder KBr-Lsg. Rote Krystalltäfelchen aus lauwarmem, HBr-saurem W.; ll. in W., l. in Alkohol. — *Chloropentaäthylaminochromijodid*, $[ClCr(C_2H_5NH_2)_5]J_2$, B. analog; rote Krystallblätter; ll. in W., schlechter in A. — *Chloropentaäthylaminochromichloroplateat*, $[ClCr(C_2H_5NH_2)_5]PtCl_6 + 2H_2O$, gelbbraune, seidenglänzende Kryställchen; swl. in W.; zers. sich oberhalb 70°. — *Bromoplateat*, $[ClCr(C_2H_5NH_2)_5]PtBr_6$, orangeroter, nach dem Trocknen orangegelber Nd.; swl., aber löslicher als das Chloroplateat. — *Chloroauriat*, $[ClCr(C_2H_5NH_2)_5]\cdot(AuCl_4)_2$, flockiger Nd.; ll. in A. mit gelber Farbe. — *Chloromercuroat*, $[ClCr\cdot(C_2H_5NH_2)_5]HgCl_4$, rote, kleine Krystalle (Tafeln oder Prismen). — *Bromomercuroat*, $[ClCr(C_2H_5NH_2)_5]HgBr_4$; Nädelchen. — *Jodomercuroat*, versetzt man eine Lsg. des Chloropentaäthylaminochromijodids mit KJ und darauf mit Kaliumquecksilberjodid, so erhält man die *Verb.* $[ClCr(C_2H_5NH_2)_5]HgJ_4$; roter Nd. Setzt man dagegen die Jodidlsg. zur überschüssigen Kaliumquecksilberjodidlsg., so bildet sich ein gelbbrauner Nd. der Formel $[ClCr(C_2H_5NH_2)_5]_2Hg_3J_2$; wird bei 50° schwach rot. — *Chlorostibiat*, $[ClCr(C_2H_5NH_2)_5]SbCl_5$, rote Nädelchen; zers. sich bei ca. 100°; wird durch W. zers. unter Abscheidung von SbOCl. — *Chlorowismutiat*, $[ClCr(C_2H_5NH_2)_5]_2BiCl_7$; mkr. carmoisinrote Krystalle; wird durch W. zers. — *Nitrat*, $[ClCr(C_2H_5NH_2)_5]\cdot(NO_3)_2$, erhalten durch Verreiben des rohen Reaktionsprod. aus $CrCl_3$ u. $C_2H_5NH_2$ mit frisch gefälltem Ag-Carbonat, Filtrieren und Versetzen mit konz. HNO_3; rote Nadeln (aus k. W.); sll. in W. unter lebhafter Bewegung der Krystalle auf der Wasseroberfläche; verpufft beim Erhitzen. — *Saures Sulfat*, $[ClCr(C_2H_5NH_2)_5]\cdot(HSO_4)_2 + 2H_2O$, erhalten durch Verrühren des rohen Chlorids mit konz. H_2SO_4 bis zum Aufhören der HCl-Entw., Trocknen auf Porzellan u. Lösen in wenig W.; Nadeln oder Prismen, bezw. Doppelpyramiden; krystallisiert wasserfrei aus A. (Nadeln); ist doppelbrechend. — Das *neutrale Sulfat*, $[ClCr(C_2H_5NH_2)_5]SO_4$ (erhalten durch Verreiben des Chlorids mit Ag_2SO_4 und wenig W.; rot, zerfließlich) krystal-

lisiert schlecht und ist äußerst ll. — *Dithionat*, $[ClCr(C_2H_5NH_2)_5]S_2O_6$; mkr. Krystalle. — *Pentasulfid*, $[ClCr(C_2H_5NH_2)_5]S_5$, erhalten durch Versetzen der neutralen Chloridlsg. mit einer mit S gesättigten Schwefelammoniumlsg.; gelblicher Nd., der beim Rühren rotbraun, beim Trocknen gelb wird; fast unl. in A. und Schwefelammoniumlsg.; zers. sich langsam, auch im Dunkeln; doppelbrechende, mkr. Krystalle. — *Bichromat*, $[ClCr(C_2H_5NH_2)_5]Cr_2O_7$; gelbe, glänzende Tafeln; wl. in W. — *Tetrarhodanatodiamminchromiat*, $[ClCr(C_2H_5NH_2)_5][(SCN)_4Cr(NH_3)_2]_2$, B. aus dem Rohchlorid in W. und Ammoniumtetrarhodanatodiamminchromiat; mkr. Doppelpyramiden aus h. W.; swl. in W. — *Hexacyanchromiat*, $[ClCr(C_2H_5NH_2)_5]_3[(CN)_6Cr]_2$; rote Blätter, swl. in W. — *Hexacyanokobaltiat*, $[ClCr(C_2H_5NH_2)_5]_3[(CN)_6Co]_2$; rote Krystalle. — *Saures Hexacyanoferriat*, $H[ClCr(C_2H_5NH_2)_5][(CN)_6Fe]$; rotbraunes Krystallpulver; swl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1307—23. 24/6. [26/4.] Upsala. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

Gerhard Grüttner und **Erich Krause**, *Einfache Bleitetraalkyle und ihre Halogensubstitutionsprodukte.* II. Mitteilung. *Über organische Bleiverbindungen.* (I. s. S. 170.) Vff. versuchten, nach der Methode von PFEIFFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1127; C. **1904**. I. 1257) *Bleitetraalkyle* darzustellen. Während die Rk. zwischen $PbCl_2$ und CH_3MgCl glatt zur B. von *Bleitetramethyl* führt, machen sich bereits bei der Einw. von C_2H_5MgBr auf $PbCl_2$ Schwierigkeiten bemerkbar. Die nach Zers. der Mg-Verb. mit W. erhaltene äth. Lsg. trübt sich an der Luft unter Abscheidung eines C-, H-, Pb-haltigen Nd., der mit S. CO_2 entwickelt und beim Einleiten von CO_2 in Lsg. geht; es liegt also *Äthylbleicarbonat* vor. Bei der Dest. des Abdampfrückstandes des Ä. tritt schon bei 80° Pb-Abscheidung ein. Bei 135° tritt eine Verpuffung ein unter Ausstoßung von Pb-Wolken. Nach 3—4-maliger Dest. geht schließlich reines *Bleitetraäthyl* über. Analog verhält sich das Reaktionsprod. aus $PbCl_2$ u. *Propylmagnesiumchlorid;* das bei der Dest. ausgeschiedene Pb betrug 20%. Wahrscheinlich bilden sich bei der PFEIFFERschen Rk. ungesättigte Pb-Verbb. Die Menge der letzteren nimmt mit steigendem Mol.-Gew. der Organomagnesiumverb. zu. Tetraisobutylblei kann nach dieser Methode nicht mehr dargestellt werden. Alkylmagnesiumhalogenide mit $C>3$ sind nicht mehr imstande, Plumboverbb. in Plumbialkyle überzuführen. Vff. fanden, daß man einfache und gemischte Bleitetraalkyle durch Einw. von Cl oder Br quantitativ in *Trialkylbleihalogenide* und *Dialkylbleidihalogenide* überführen kann (vgl. TAFEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 323; C. **1911**. I. 802). Bei Einw. von Hlg auf die Lsgg. der Bleitetraalkyle in Ä., CCl_4 usw. bei —65 bis —70° wird eine Alkylgruppe durch Hlg abgespalten; bei —40 bis —20° wird eine zweite Alkylgruppe durch Hlg ersetzt. Die Dialkyldihalogenide sind Hlg gegenüber sehr widerstandsfähig. Behandelt man das aus $PbCl_2$ und Alkylmagnesiumhalogenid erhaltene Rohprodukt mit Hlg bei —75° u. das gebildete Prod. mit Alkylmagnesiumhalogenid, so gelangt man zu den *Bleitetraalkylen.*

Experimentelles. *Tetramethylblei*, Darstellung nach PFEIFFER; Kp. 110°; $D.^{20}_4$ 1,9951; $n_D^{20} = 1{,}5128$; $n_F - n_C^{20} = 0{,}01881$. — *Tetraäthylblei*, $Pb(C_2H_5)_4$, erhalten durch Einw. von $PbCl_2$ auf C_2H_5MgBr, Zers. mit W. und zweimalige Dest. im Vakuum; rascher gelangt man zu reinem Bleitetraäthyl, wenn man die Ätherlsg. nach Zers. mit W. zu *Triäthylbleibromid* bromiert und dieses mit C_2H_5MgBr umsetzt; $Kp._{13-14}$ 83° (unkorr.); $D.^{18}_4$ 1,6591; $n_D^{18} = 1{,}5218$; $n_F - n_C^{18} = 0{,}01750$. — *Tetra-n-propylblei*, $Pb(C_3H_7)_4$, erhalten durch Eintragen von $PbCl_2$ in C_3H_7MgCl in absol. Ä. unter Kühlen, Zers. des Reaktionsprod. mit W., Dest. des Ä., behandeln des Rückstandes in Essigesterlsg. bei —75° mit Hlg, umsetzen des Reaktionsproduktes mit C_3H_7MgCl; $Kp._{13}$ 126° (unkorr.); $D.^{20}_4$ 1,4419; $n_D^{20} = 1{,}5094$; $n_F - n_C^{20} = 0{,}01566$; die Verb. kann auch direkt (mit geringerer Ausbeute) durch

Dest. des aus dem Reaktionsprod. aus $PbCl_2$ + C_3H_7MgCl nach Dest. des Ä. erhaltenen Rückstandes im Vakuum, unter Vorschalten einer mit fl. Luft gekühlten Vorlage dargestellt werden; das Destillat muß nochmals fraktioniert werden. — *Trimethylbleichlorid*, $(CH_3)_3PbCl$, erhalten durch Zufließenlassen von Bleitetramethyl zum mit fester CO_2 gekühlten und feste CO_2 enthaltenden Essigester und Einleiten von Cl in die Lsg. unter Turbinieren bis zum Farbenwechsel; lange Nadeln; ist das beständigste und schwer löslichste aller Trialkylbleihalogenide, fast unl. in PAe.; swl. in Ä.; leichter l. in Essigester; ll. in A.; sublimiert langsam bei 187°, rascher bei 195° unzers. — *Dimethylbleidichlorid*, $(CH_3)_2PbCl_2$, erhalten durch Chlorieren von Bleitetramethyl in Essigester zunächst zum Monochlorid; sobald die Chlorfarbe sichtbar wird, stellt man das Einwerfen von fester CO_2 ein und leitet Cl unter Turbinieren weiter ein, bis die Temp. auf —10° gestiegen ist; die Löslichkeit in W. nimmt mit der Temp. rascher zu, als die in A.; fast unl. in organ. Mitteln; wl. in Pyridin, Anilin und Dimethylanilin; ll. in w. W. mit saurer Rk.; glasharte Krystallkörner aus W.; feines Pulver aus Eg.; reizt stark zum Niesen u. erregt metallischen Geschmack; das beständigste Dialkylbleidihalogenid; wird durch W. oder A. bei 28° nicht zers.; ist wenig lichtempfindlich: nach 14-tägiger Belichtung ist $PbCl_2$ nachweisbar; sintert bei ca. 155° kaum merkbar und verändert sich dann bis 230° nicht. Sein Oxyd ist in schwachen SS, sowie in NH_3 und KOH l. — *Dimethylbleisulfid*, erhalten durch Einleiten von H_2S in die k. essigsaure, neutrale oder ammoniakalische Lsg. des Dimethylbleichlorids; weißer Nd., färbt sich unter der Lsg. rasch gelb und dann schwarz, ebenso beim Erwärmen der Lsg. und beim trocknen Erhitzen; l. in HCl und $(NH_4)_2S$; unl. in Essigsäure. — *Jodid*, B. aus den verd. Lsgg. von Dimethylbleichlorid u. KJ; gelbe Blättchen; geht bei Zimmertemp. rasch in PbJ_2 über. — *Chromat*, aus Dimethylbleioxyd u. CrO_3-Lsg.; seine Zus. ist nicht immer konstant; l. in Essigsäure. — *Trimethylbleibromid*, $(CH_3)_3PbBr$, B. analog aus Tetramethylblei in Ä. und Br in Ä. bei —70°; weiße Prismen aus Essigester, Nadeln aus Ä.; sintert wenig bei 131°; F. 133° (unkorr.) zu einer farblosen Fl., die bis 200° unverändert bleibt. — *Dimethylbleidibromid*, $(CH_3)_2PbBr_2$, B. durch Bromieren von Bleitetramethyl zunächst zum Monobromid in Essigester u. Zugabe der gleichen Menge Br in Essigester unter Rühren aber ohne Kühlung; weißes Krystallpulver; kann nicht umkrystallisiert werden, da die Verb. in Berührung mit 50° w. Lösungsmitteln unter *Äthan*abspaltung zers. wird; einige Tage beständig beim Aufbewahren im Dunkeln; verliert beim Erhitzen rasch die organischen Bestandteile. — *Triäthylbleichlorid*, $(C_2H_5)_3PbCl$, B. analog; Nadeln aus Ä.; ll. in Essigester; färbt sich bei 120° braun, wird dann wieder heller u. läuft bei 172° (unkorr.) unter Aufschäumen zu einer weißen M. zusammen. — *Diäthylbleichlorid*, $(C_2H_5)_2PbCl_2$; Nadeln aus W. (ll. in lauwarmem W.); Blättchen aus A.; fast unl. in k. Ä., PAe., Essigester; färbt sich bei 207—220° plötzlich schwarz. — Die Salze des Diäthylbleioxyds gleichen denen des Dimethylbleioxyds; das *Jodid* ist farblos. — *Triäthylbleibromid*, $(C_2H_5)_3PbBr$, erhalten durch Bromieren der Rohätherlsg. vom Bleitetraäthyl mit Br in Ä.; Nadeln; wird in w. Lösungsmitteln zers.; rein erhält man die Verb. durch Lösen in Ä., Versetzen mit der gleichen Menge Bzn. (60—70°) und Abdunsten des Ä. im Vakuum; F. 103—104° (unkorr.) unter Zers. — *Diäthylbleibromid*, $(C_2H_5)_2PbBr_2$, B. analog dem Dimethylbleidibromid; wird beim Umkrystallisieren in $PbBr_2$ verwandelt; zers. sich beim Stehen unter Äther. — *Tri-n-propylbleichlorid*, $(C_3H_7)_3PbCl$; stark doppelbrechende Stäbchen aus Bzn.; sll. in organischen Mitteln; wird bei 123—125° gelb; F. 135° (unkorr.). — *Di-n propylbleidichlorid*, $(C_3H_7)_2PbCl_2$; Blättchen aus h. A., swl. in k. Essigester, Ä., Bzn., leichter in h. A.; wird bei ca. 228° plötzlich schwarz; unbeständig; spaltet bei längerer Berührung mit W. oder A. $PbCl_2$ ab (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1415—28. 24/6. [30/5.] Anorg. Lab. Techn. Hochschule Berlin.) SCHÖNFELD.

N. Domanitzki, *Ätherate der Magnesiumhalogenide.* $MgCl_2(C_2H_5)_2O$, erhalten durch Einw. von Mg (Mg-Band) auf ein Gemisch von Ä. und S_2Cl_2 unter Zusatz von Jodkryställchen, weiße Nädelchen; swl. in Ä. usw.; zerfließt allmählich an der Luft; wird durch W. zers.; zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. — Bei Einw. von Mg auf eine äth. Lsg. von *Chlorbrompropan*, $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$, bildet sich *Trimethylen* u. das *Monoätherat des Chlorbrommagnesiums*, $MgClBr(C_2H_5)_2O$; wl. in Ä.; zers. sich beim Erhitzen. — Bei Einw. von Mg auf *Chlorjodäthylen*, $ClCH_2 \cdot CH_2J$, entwickelt sich C_2H_4, und es bilden sich die Ätherate des $MgCl_2$ und des MgJ_2. Führt man die Rk. in einem Gemisch von Ä. und Bzl. aus, so bleibt das Ätherat des $MgCl_2$ ungelöst zurück. Ein Ätherat des MgClJ bildet sich nicht bei der Rk. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1790—92. 8/11. 1915. Anorgan. Lab. Polytechn. Inst. Kiew.) SCHÖNFELD.

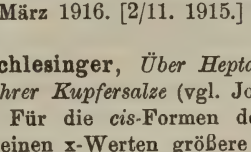
Hans von Euler, *Über die Lichtspaltung von Halogenessigsäuren in Benzol und Äther.* Die *Abspaltung von Halogen aus Halogenessigsäure durch Belichtung* tritt auch in indifferentem Lösungsmittel (Benzol u. Äther) ein, u. zwar mit einer Geschwindigkeit, die von der gleichen Größenordnung ist, wie die von W. erreichte. Weiter wurde ermittelt, daß die nicht gespaltene, belichtete Chloressigsäure sich mit Alkali mit genau der gleichen Geschwindigkeit umsetzt, wie die nicht belichtete, daß also für die Lockerung des Atomverbandes im Molekül keine Anzeichen vorhanden sind. Die Belichtung geschah in 0,5-n. Lsgg. von Chloressigsäure in reinem, trockenem Bzl., bezw. Ä. in flachen Quarzgefäßen mit planparallelen Wänden bei einer Temp. von 27° u. einem Abstand der Lichtquelle von 7 cm von der Vorderseite des belichteten Gefäßes; als Lichtquelle wurde eine Quarzquecksilberlampe benutzt, die bei eingeschaltetem Widerstand von 50 Ohm mit einer Stromstärke von 2,5 Amp. brannte (bei einer Spannung von 59—60 Volt). In 5 ccm einer 0,5-n. *Lösung von Chloressigsäure in Benzol* wurden in der Stunde unter den angegebenen Bedingungen so viel Chlor abgespalten, als 0,0022 g, resp. 0,0024 g AgCl entspricht, in gleich konz., *ätheriseher Lösung* wurde jedoch unter gleichen Bedingungen eine 0,006 g AgCl entsprechende Chlormenge abgespalten.

Als Umwandlungsprodd. der Chloressigsäure bei der Belichtung in benzolischer Lsg. wurden zunächst *Fumarsäure* u. *Glykolid*, bezw. *Polyglykolid* festgestellt. — In Benzollsg. wird Bromessigsäure durch Belichtung schneller gespalten als Chloressigsäure, im Gegensatz zu der Lichtrk. in wss. Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 366—71. 24/6. [10/5.] Stockholm. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

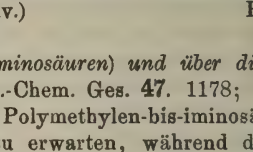
John Stanley Morgan, *Die periodische Entwicklung von Kohlenoxyd.* Die Entw. von CO aus einem Gemisch von *Ameisensäure* und H_2SO_4 (vgl. MEYER, Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 506; C **1909**. II. 589) verläuft unter gewissen Bedingungen periodisch, indem ein stoßweises Aufschäumen eintritt, ohne daß in den Zwischenzeiten die Gasentw. völlig aufhört. Besonders gut läßt sich diese Erscheinung beobachten, wenn man bei 50—60° zu 10 ccm H_2SO_4 1 ccm Ameisensäure (D. 1,2) und nach einiger Zeit weitere 2 ccm hinzufügt. Die genauere Unters. erfolgte unter Benutzung des Chemographen (OSTWALD, Ztschr. f. physik. Ch. **35**. 33; C. **1900**. II. 935); die Ergebnisse wurden in Kurven dargestellt. Ursache der Erscheinung dürften Verunreinigungen sein, denn bei reinster Ameisensäure tritt sie nicht ein. Wird eine aktive S. fraktioniert, so zeigen die höheren Fraktionen wachsende Aktivität, besonders aktiv sind die bei 107° und darüber sd. Fraktionen. Durch Zusatz kleiner Mengen dieser aktiven Fraktionen zu inaktiver S. wird die Erscheinung wieder hervorgerufen; ebenso wirken Zusätze von Orthoameisensäureester, Alkoholen, Gelatine, Dextrin. Wahrscheinlich handelt es sich um ein Übersättigungsphänomen, da auch $CaCO_3$ sich in Eg. in deutlich rhythmischer Weise

löst. Durch HNO_3 wird die Gasentw. in einem Gemisch von CH_2O_2 und H_2SO_4 sofort unterbrochen, dann erscheinen einige Gasblasen, die Fl. wird blau und fast gleichzeitig tritt eine stürmische Entw. von CO_2 und NO_2 ein; auch dieser Vorgang wiederholt sich mehrfach. Wenn die blaue Verb. ein autokatalytisches Zers.-Prod. ist, so läge hier ein Beispiel für den von LOTKA (Journ. of Physical Chem. **14**. 271; C. **1910**. I. 1947) untersuchen Fall vor. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 274—83. März 1916. [2/11. 1915.] Manchester. Univ.) FRANZ.

N. Schlesinger, *Über Heptamethylen-bis-(α-iminosäuren) und über die Stereoisomerie ihrer Kupfersalze* (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1178; C. **1916** I. 1064). Für die *cis*-Formen der Cu-Salze der Polymethylen-bis-iminosäuren (I.) ist bei kleinen x-Werten größere Beständigkeit zu erwarten, während die *trans*-Formen beständig sein werden bei hohen x-Werten. Diese Annahme wurde an *Cu-Salz der Heptamethylenbis-α-iminoisobuttersäure* bestätigt. Die S. bildet ein stabiles violettes Cu-Salz und ein labiles blaues Cu-Salz. Das violette Salz ist monomolekular; das labile Salz hat wahrscheinlich ebenfalls einfaches Molekulargewicht.



I.



II.

Experimentelles. Nitril der *Heptamethylenbis-α-iminoisobuttersäure*, $(CH_3)_2C(CN)\cdot NH(CH_2)_7NH\cdot C(CN)(CH_3)_2$, erhalten durch 48-stündiges Stehenlassen von 10,2 g Heptamethylendiaminchlorhydrat, 7 g KCN, 10 ccm W., 6 g Aceton und 100 ccm Ä.; zähes Öl. — *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{28}N_4\cdot 2HCl$; ll. in W.; F. ca. 129° unter Zers. — *Säure*, $(CH_3)_2C(CO_2H)NH(CH_2)_7NH\cdot C(CO_2H)(CH_3)_2$, erhalten durch Stehenlassen und darauffolgendes Erhitzen des Nitrilhydrochlorids in rauchender HCl, Verdampfen zur Trockne und Behandeln der wss. Lsg. des Rückstandes mit Ag_2O und H_2S; Krystalle aus W.; swl. in h. W.; schm. nicht bei 310°. — *Cu-Salz*, $C_{15}H_{26}N_2O_4Cu$; das rotviolette, stabile Salz bildet sich durch Einw. von ammoniakal. $Cu(OH)_2$ auf die Lsg. der S. in wss. NH_3; unl. in W. u. in den üblichen Lösungsmitteln; ll. in geschm. Phenol; bei tiefer Temp. ist die Lsg. kirschrot, bei hoher blau gefärbt. Das Salz stellt wahrscheinlich die „*trans*"-Form dar. — *Blaues Cu-Salz*, $C_{15}H_{28}N_2O_4Cu$, erhalten durch Schütteln der Phenollsg. des violetten Salzes mit W., Lösen der Phenollsg. in A., Stehenlassen über Nacht und Fällen mit Ä.; hellblau; ll. in A.; unl. in k. W.; wird durch h. W. isomerisiert; Isomerisation findet auch beim Kochen des blauen Salzes mit A. statt; l. in geschm. Phenol mit blauer Farbe, die allmählich in Rot umschlägt. — *Nitril der Heptamethylenbis-α-iminophenylessigsäure*, $C_6H_5\cdot CH(CN)NH(CH_2)_7NH\cdot CH(CN)C_6H_5$, B. analog aus 7,5 g KCN und 10,2 g Heptamethylendiaminchlorhydrat in 60 ccm W. + 30 ccm A. u. 11,6 g Benzaldehyd; Öl. — *Chlorhydrat*, $C_{29}H_{38}N_4\cdot 2HCl$; wl. in k. W.; wird durch h. W. zers.; F. 144° unter Zers. — *Säure*, $C_6H_5CH(CO_2H)NH(CH_2)_7NH\cdot CH(CO_2H)C_6H_5$, erhalten durch Verseifen des Nitrilchlorhydrats in rauchender HCl in der Siedehitze, Verdampfen der HCl und Neutralisation der wss. Lsg. mit Soda; Krystalle (aus h. W.); fast unl. in sd. W., Ä., A.; unl. in Aceton; ll. in überschüssigen Säuren und Laugen; zers. sich bei ca. 231°. — *Chlorhydrat*, $C_{23}H_{30}N_2O_4\cdot 2HCl\cdot H_2O$; sl. in W.; unl. in Aceton, absol. A.; zers. sich beim Erhitzen. — *Cu-Salz*, B. wie bei der Heptamethylenbisiminoisobuttersäure; blau; unl. in W. — *Methylester*, $C_{25}H_{34}N_2O_4$; Öl; unl. in W., l. in A. und Ä.; $D.^{20}_4$ 1,0854: $n_D^{20} = 1{,}5293$; Mol. Refr. = 121,17 (ber. 121,15). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1811—19. 17/12. 1915. Polytechn. Inst. St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

B. Menschutkin, *Über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf m-Xylol in Gegenwart einiger Metallhalogenide der zweiten Gruppe.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 259; C. **1914**. I. 2161.) Vf. untersuchte den Einfluß der *Chloride und Bromide des Ca, Sr, Ba, Mg, Zn* u. *Hg* auf die Rk. zwischen *Benzoylchlorid* und *m-Xylol*. Die Rkk. wurden bei 155—160° ausgeführt. Die Salze wurden nach sorgfältiger Entwässerung angewandt; bei Ggw. von W. führt die Rk. nicht nur B. des *Ketons* $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, sondern zu der der Benzoesäure. Die Reaktionskonstante ist von der Menge des angewandten Salzes unabhängig, die Reaktionsgeschwindigkeit wird also durch die Oberflächengröße der Salzkörner nicht beeinflußt. Die untersuchten Salze sind, vielleicht mit Ausnahme der Halogenide des Zn und Hg, sowohl in $C_6H_5 \cdot COCl$ wie in m-Xylol gänzlich unl. und reten mit den Verbb. nicht in Rk. — Die Salze können nach ihrer Wrkg. in Gruppen eingeteilt werden. Zur ersten gehören die Halogenide der Erdalkalimetalle, des Cd und Mg; zur zweiten die des Zn u. Hg. Die ersteren üben eine unbedeutende Wrkg. aus; die Rk. zwischen Benzoylchlorid und m-Xylol verläuft kaum merklich. Zn- u. Hg-Halogenide wirken sehr energisch u. die Ketonbildung verläuft in ihrer Ggw. sehr rasch. — Reaktionskonstanten: 1 Tl. $CaCl_2$ (auf je 1 Tl. C_6H_5COCl u. m-Xylol), $K_2 = 0{,}0000015$. — 0,94 Tle. $CaBr_2$, $K_2 = 0{,}0000014$. — 0,98 $SrCl_2$, $K_2 = 0{,}0000063$. — 0,5 $SrBr_2$, $K_2 = 0{,}000023$. — 0,48 $BaCl_2$, $K_2 = 0{,}0000078$. — 0,5 $BaBr_2$, $K_2 = 0{,}000013$. — 0,57 Tle. $CdCl_2$, $K_2 = 0{,}000062$. — 0,51 $CdBr_2$, $K_2 = 0{,}000017$. — 0,49 $MgCl_2$, $K_2 = 0{,}000015$. — 0,51 $HgCl_2$, $K_2 = 0{,}00034$. — 1,03 $HgBr_2$, $K_2 = 0{,}0045$. — 0,53 $ZnCl_2$, $K_2 = 0{,}0110$. — 0,52 $ZnBr_2$, $K_2 = 0{,}0121$. Aus den Ergebnissen folgt, daß nur die Halogenide des Zn bei organischen Synthesen vielleicht Anwendung finden können. Zwischen dem Reaktionsverlauf in Ggw. von Zn-Salz und dem in Ggw. von $SbCl_3$ besteht ein großer Unterschied. Letzteres bildet mit den aromatischen KW-stoffen beständige Verbb., welche sich bei 150° nicht zers. Zn-Halogenide bilden unter den Reaktionsbedingungen keine definierten Verbb. Bei der Rk. in Ggw. von Zn-Salzen bilden sich aber teerartige Prodd., welche augenscheinlich bei der B. des Ketons eine Rolle spielen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1853—84. 17/12. 1915. Chem. Lab. Polytechn. Inst. St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

P. N. Raikow, *Untersuchungen über die Frage nach den chemischen Prozessen bei der technischen Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Amidoverbindungen.* Die Frage nach dem *Chemismus* bei der *Reduktion aromatischer Nitroverbb.* im Großbetriebe ist noch nicht endgültig gelöst. Es wurde festgestellt, daß alle Erklärungen, die eine Phase annehmen, nach welcher Nitroverbb. durch Zusammenwirken von $FeCl_2$ und HCl zu Amidoverbb. reduziert werden, den experimentellen Tatsachen widersprechen. Ebenso stehen die WITTEsche Erklärung und ähnliche, die eine Reduktion durch Zusammenwirken von $FeCl_2$ u. H_2O unter B. von Ferrihlorid, Ferrioxychlorid, Ferrioxyd usw. annehmen, im Widerspruch mit den Versuchsresultaten. Die Erklärung von WOHL steht nicht im Einklang mit sonst wohl bekannten Tatsachen und konnte nicht experimentell bestätigt werden. Die V. MEYERsche Erklärung ist nur eine scheinbare Erklärung, sie ist nur eine Umschreibung der Tatsachen, ebenso die von BEHAL modifizierte MEYERsche Erklärung. Die einzige Erklärung des Reduktionsprozesses, die in allen ihren Teilen experimentell bestätigt wurde, ist die, welche in dem MUSPRATTschen „Enzyklopädischen Handbuch der technischen Chemie“ gegeben ist. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 196 bis 199. 9/5. [4/3.] Chem. Lab. Univ. Sofia.) JUNG.

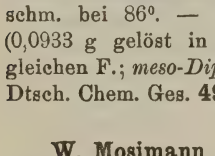
Erik Ohlsson, *Die Additionsprodukte der Diphenäthylthiocarbamide mit Methyljodid. Diphenäthylthiocarbamid* liefert mit der zweifachen berechneten Menge

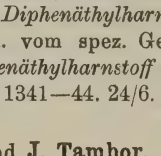
Methyljodid bei 2-tägigem Stehen in der Kälte oder bei 1-stünd. Sieden das *jodwasserstoffsaure Salz von Phenäthylimidophenäthylthiocarbamidomethylester* nach der Gleichung:

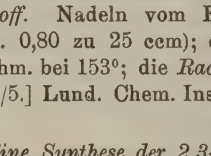
$$C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5 + CH_3J = C_6H_5 \cdot CH(CH_3)N : C(SCH_3) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5, HJ.$$

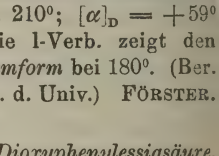
Die aus den alkoh. Lsgg. der jodwasserstoffsauren Salze mit wss. NaOH-Lsg. erhaltenen Basen sind in festem Zustande stabil. Sie sind feste, farblose und gut krystallisierende Substanzen von alkal. Rk., während die Salze neutral reagieren. Sie werden in wss.-alkoh. Lsg. langsam in der Kälte, vollständiger bei 5-stünd. Sieden zersetzt unter Bildung von *Methylmercaptan* und *Diphenäthylharnstoff*, dem wahrscheinlich Bildung von Carbodiphenäthylimid vorhergeht. — *l-Phenäthylimidophenäthylthiocarbaminsäuremethylester;* Krystalle vom F. 68° aus PAe.; $[\alpha]_D$ = +96° (1,037 g gelöst in Alkohol vom spezifischen Gewicht 0,80 zu 25 ccm). Jodwasserstoffsaures Salz. Krystalle vom F. 144° aus wss. A.; $[\alpha]_D$ = +137,5° (2,631 g gelöst in A. vom spez. Gew. 0,80 zu 25 ccm). Chlorwasserstoffsaures Salz; erhalten aus dem Jodid mit AgCl oder durch Neutralisation der Base mit HCl. Krystalle vom F. 149,5° aus W.; $[\alpha]_D$ = +193° (0,9148 g gelöst in A. vom spez. Gew. 0,80 zu 25 ccm). — *d-Phenäthylimidophenäthylthiocarbaminsäuremethylester* und ihr jodwasserstoffsaures Salz zeigen den gleichen F. wie die entsprechenden l-Verbb. — *racem. Phenäthylimidophenäthylthiocarbaminsäuremethylester;* erhalten durch Mischen gleicher Teile der d- u. l-Base in PAe.; prismatische Krystalle vom F. 88°. Jodwasserstoffsaures Salz. Erhalten aus racem. Diphenäthylthiocarbamid und Methyljodid; F. 121° (unscharf). Chlorwasserstoffsaures Salz, durch Neutralisation der freien Base mit HCl; schm. unscharf bei 126°. — *meso-Phenäthylimidophenäthylthiocarbaminsäuremethylester*; schm. bei 39°; sll. in PAe. Jodwasserstoffsaures Salz; schm. bei 86°. — *d-Diphenäthylharnstoff.* Nadeln vom F. 210°; $[\alpha]_D$ = +59° (0,0933 g gelöst in A. vom spez. Gew. 0,80 zu 25 ccm); die l-Verb. zeigt den gleichen F.; *meso-Diphenäthylharnstoff* schm. bei 153°; die *Racemform* bei 180°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1341—44. 24/6. [2/5.] Lund. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

W. Mosimann und **J. Tambor**, *Eine Synthese der 2,3-Dioxyphenylessigsäure.* Beim Vers., das *2,3-Dimethoxymandelsäurenitril* nach dem Verf. von v. KOSTANECKI und LAMPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 828; C. **1909**. I. 1163) durch Erhitzen mit Brom- oder Jodwasserstoffsäure in die 2,3-Dioxyphenylessigsäure überzuführen, bildete sich als Hauptprod. entweder die *2-Oxy-3-methoxyphenylessigsäure* oder das *7-Oxyisocumaranon.* — *2-Oxy-3-methoxyphenylessigsäure* (I.), erhalten durch









5-stünd. Erhitzen von *2,3-Dimethoxymandelsäurenitril* mit der fünffachen Menge Jodwasserstoffsäure (1,96) auf dem Wasserbade, Eingießen des Reaktionsprod. in Natriumbisulfitlsg. und Extraktion mit Ä.; weiße, rhomboedrische Täfelchen durch Lösen in Essigester und Versetzen mit Lg.; schm. nach vorherigem Sintern bei 124°; gibt in alkoh. Lsg. mit Ferrichlorid grüne Färbung. — *7-Oxyisocumaranon* (II.), erhalten durch 5 stünd. Erhitzen von 2-Oxy-3-methoxyphenylessigsäure mit der fünffachen Menge Jodwasserstoffsäure (1,96) auf dem Wasserbade, weiße Nadeln vom F. 189° aus Essigester-Lg.; löst sich farblos in konz. H_2SO_4; läßt sich unzers. aus h. W. umkrystallisieren. — *7-Methoxyisocumaranon*, erhalten durch Methylie-

rung des 7-Oxyisocumaranons mit Diazomethan oder durch Acetylieren von 2-Oxy-3-methoxyphenylessigsäure in Pyridin-Eg.-Lsg. nach EINHORN (LIEBIGS Ann. **301**. 111; C. **98**. II. 425); weiße, rhombische Blättchen; schm. bei 80°; lösen sich farblos in konz. H_2SO_4.

7-Acetoxyisocumaranon, erhalten durch Acetylierung von 7-Oxycumaranon in Pyridin-Eg.-Lsg. oder beim Versetzen einer Lsg. von 2,3-Dioxyphenylessigsäure in Acetanhydrid mit einem Tropfen konz. H_2SO_4; wasserklare Prismen vom F. 133° aus CH_3OH. — *3,3-Diacetyl-7-acetoxyisocumaranon* (III.), erhalten durch Acetylieren von *7-Oxyisocumaranon* mit Acetanhydrid und entwässertem Natriumacetat; weiße, mkr. Blättchen vom F. 164°. — *2,3-Dioxyphenylessigsäure* (IV.), erhalten durch $^1/_4$-stünd. Erhitzen von 7-Oxyisocumaranon (oder 7-Acetoxyisocumaranon) mit konz. reiner Sodalsg. zum Sieden, Überschichten der erkalteten Lsg. mit Äther, Ansäuern mit verd. HCl und Ausäthern; weiße Nädelchen aus Chlf.; schm. unter Wasserabspaltung unscharf bei 75°; schm. wasserfrei bei 103—104°; gibt in wss. Lsg. mit Ferrichlorid Grünfärbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1258—61. 24/6. [26/4.] Bern. Univ.-Lab.) FÖRSTER.

R. Hemmerlé, *Über die Diphenylbrenztraubensäure.* (Vgl. J. BOUGAULT und R. HEMMERLÉ, C. r. d. l'Acad. des sciences **160**. 100; C. **1915**. I. 1114.) Wie die Mehrzahl der α-Ketosäuren vermag auch die *Phenylbrenztraubensäure* durch Aldolkondensation *Diphenylbrenztraubensäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(COOH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot COOH$, zu bilden. Die Aldolkondensation der freien S. unter dem Einfluß von verd. Natronlauge liefert nur geringe Ausbeute. Bessere Ergebnisse erzielt man, wenn man den Phenylbrenztraubensäuremethylester, F. 75°, oder -äthylester, F. 45°, in Ggw. von verd. Natronlauge, NH_3 oder $KHCO_3$ kondensiert. Im letzteren Falle bilden sich gleichzeitig beträchtliche Mengen des *α-Oxo-β-phenyl-γ-benzylbutyrolacton-γ-carbonsäuremethylesters* (I.), F. 160°, bezw. *-äthylesters*, F. 140°. Beide Ester gehen durch Verseifung glatt in Diphenylbrenztraubensäure über. Letztere Säure schm. bei 194° unter Zers., ll. in A., Aceton, l. in Ä., fast unl. in Chlf., Bzl., PAe., wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Die obigen Ester der Oxophenylbenzylbutyrolactoncarbonsäure geben mit $FeCl_3$ Grünfärbung, die aber weniger intensiv ist, als die durch die Phenylbrenztraubensäure erzeugte. Durch sd. wss. Na-Acetatlsg. wird die Diphenylbrenztraubensäure in CO_2 und *α-Oxo-β-phenyl-γ-benzylbutyrolacton* (II.), F. 171°, zerlegt.

I. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(COOR) \cdot O$ / $C_6H_5 \cdot CH \cdot CO—CO$

II. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH——O$ / $C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \cdot CO$

III. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(COOC_2H_5) \cdot O$ / $C_6H_5 \cdot C : C(OCH_3) \cdot CO$

IV. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(COOC_2H_5) \cdot O$ / $C_6H_5 \cdot C : C(OC_2H_5) \cdot CO$

V. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(COOCH_3) \cdot O$ / $C_6H_5 \cdot C : C(OCH_3) \cdot CO$

VI. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(COOCH_3) \cdot O$ / $C_6H_5 \cdot C : C(OC_2H_5) \cdot CO$

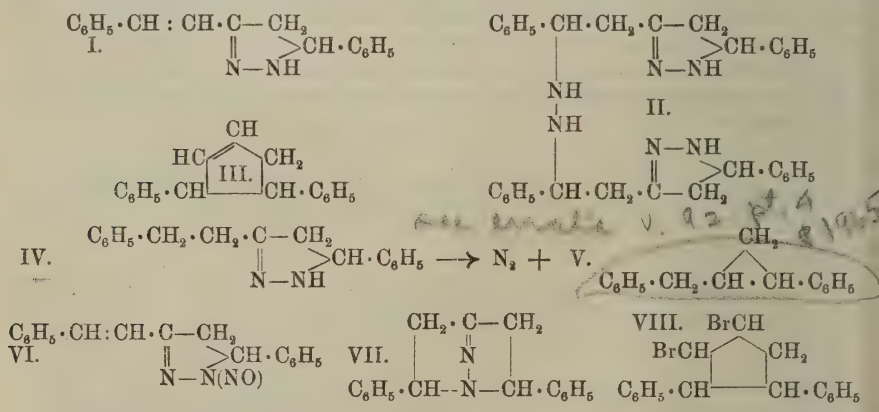
VII. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH——O$ / $C_6H_5 \cdot C : C(OCH_3) \cdot CO$

VIII. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH——O$ / $C_6H_5 \cdot C : C(OC_2H_5) \cdot CO$

Die obigen Ester der Oxophenylbenzylbutyrolactoncarbonsäure verhalten sich wie die Carboxylderivate eines Oxolactons; sie bilden Salze und Ester, wahrscheinlich unter intermediärer B. der Enolform. Ester III. schm. bei 80°, Ester IV. bei 54°, Ester V. bei 84°, während Ester VI. nicht krystallisierte. Diese Ester verlieren in essigsaurer Lsg. unter dem Einfluß von HCl ihre Carboxylgruppe und bilden die entsprechenden Ester (VII. u. VIII.) des *α-Oxo-β-phenyl-γ-benzylbutyrolactons*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 758—60. [15/5.*].) DÜSTERBEHN.

G. Stadnikow, *Über Iminosäuren.* Die von SCHLESINGER (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1183; C. **1916**. I. 1240) erhobenen Einwände gegen die Folgerungen des Vfs. über den Zusammenhang zwischen der Beständigkeit der Iminosäuren und deren Mol.-Geww. werden zurückgewiesen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1792—96. 8/11. 1915. Univ. Kiew.) SCHÖNFELD.

N. Kishner, *Die Einwirkung von Hydrazin auf Dibenzalaceton. Die Überführung in Cyclopropan- und Cyclopentanderivate.* Bei Einw. von Hydrazin auf Phoron (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 958; C. **1913**. II. 2130) bildet sich eine Pyrazolinbase, die bei der Zers. in einen KW-stoff der Cyclopropanreihe übergeht. Bei der Rk. zwischen *Hydrazin* u. *Dibenzalaceton* bildet sich dagegen statt des zu erwartenden KW-stoffs $C_{17}H_{16}$ die *Verb.* $C_{17}H_{18}$; gleichzeitig wurde die B. einer *Pyrazolinbase*, $C_{17}H_{18}N_2$, festgestellt. Das Reaktionsprod., welches bei Einw. von N_2H_4 auf Dibenzalaceton gebildet wird, ist von den Mengenverhältnissen der Reagenzien abhängig. Verwendet man auf 1 Mol. des Ketons nicht mehr als 1 Mol. N_2H_4, dann bildet sich die Pyrazolinbase I. Bei Ggw. von überschüss. Hydrazin verbinden sich 2 Mol. der Pyrazolinbase mit 1 Mol. N_2H_4 zu der Verb. II. Die reine Pyrazolinbase aus Dibenzalaceton zers. sich beim Erhitzen, ohne Ggw. von Katalysatoren, unter N-Entw. zum KW-stoff $C_{17}H_{16}$ = *1,2-Diphenylcyclopenten-3* (III.). Die Struktur des KW-stoffs wurde bewiesen durch Überführung in *α,β-Diphenylglutarsäure.* Das krystallinische Additionsprodukt von Hydrazin und der Base $C_{17}H_{16}N_2$ (II.) zers. sich bei Einw. von HCl in der Wärme in die Verb. I. und $N_2H_4 \cdot 2HCl$. Beim Erhitzen zers. sich die Verb. II. teilweise in der gleichen Richtung, wobei aus der Verb. I. durch weitere Zers. die Verb. III. gebildet wird; ein anderer Teil zers. sich aber in einer anderen Richtung unter B. der gesättigten *Pyrazolinbase*, $C_{17}H_{18}N_2$ (IV.). Verb. IV. geht beim Erhitzen mit Katalysatoren in den *KW-stoff* $C_{17}H_{18}$, der ein Cyclopropanderivat darstellt, über (s. Formel V.). Führt man die Zers. der Verb. II. in Ggw. von freiem Hydrazin aus, so bildet sich vornehmlich die Base $C_{17}H_{18}N_2$.



Experimentelles. *Verb.* $C_{34}H_{36}N_6$ (II.), erhalten durch Zugabe von 2 Mol. 90%ig. Hydrazinhydrat zur Lsg. von Dibenzalaceton in 1 Tl. A. u. 5 Tln. Ä. unter Eiskühlung; nadelförmige Kryställchen; F. 55—60°; im Vakuum über H_2SO_4 zers. sich die Verb. nicht; zerfließt an der Luft; fast unl. in Ä., Bzl., PAe.; ll. in A.; besitzt basische Eigenschaften. L. in HCl; das gebildete *Hydrochlorid* zers. sich aber in das *Hydrochlorid der Base* $C_{17}H_{16}N_2$ (I.) u. $N_2H_4 \cdot 2HCl$. Beim Verdampfen der HCl-Lsg. verläuft der Prozeß sehr schnell u. bis zu Ende. Das Hydrochlorid

der Verb. I., $C_{17}H_{16}N_2 \cdot HCl$, entsteht aus dem HCl-Salz der Verb. II. in Form einer orangenen, krystallinischen M.; swl. in W.; unl. in Bzl. u. Ä.; ll. in CH_3OH und A. mit orangeroter Farbe; sechseckige, gelbe Tafeln aus CH_3OH; F. 169—170° unter HCl-Entw.; die Salzlsgg. werden an der Luft rasch oxydiert. — *Nitrosoverb.*, $C_{17}H_{15}N_3O$ (VI.); B. aus der wss.-alkoh. Lsg. des Hydrochlorids der Verb. I. und einer ebensolchen Lsg. von $NaNO_2$; hellgelbe Nadeln aus h. A.; F. 151° unter Zers.; swl. in CH_3OH und A. Beim Umkrystallisieren aus Bzl. bilden sich goldgelbe Nadeln der *Doppelverb.* $(C_{17}H_{15}N_3O)_2 \cdot C_6H_6$; F. 150—151° (verliert unterhalb des F. das Bzl.); beständig bei Zimmertemp.

Pyrazolinbase, $C_{17}H_{16}N_2$ (I.), erhalten durch Zers. des Hydrochlorids in Ggw. von Ä. mit konz. KOH; beim Verdampfen der äth. Lsg. erhält man die Base in Form von gelben, nadelförmigen Krystallen; F. 77—78° unter N-Entw.; ll. in CH_3OH und A.; weniger ll. in Bzl. und Ä.; beim Erhitzen bildet sich unter stürmischer Zers. *1,2-Diphenylcyclopenten-3.* Das aus der Base hergestellte Hydrochlorid war völlig identisch mit dem vorher beschriebenen Salze. — *Verb. der Base $C_{17}H_{16}N_2$ mit Phenylsenföl*, $C_{24}H_{21}N_3S$, erhalten durch Einw. von Phenylsenföl auf die konz. Lsg. der Base in Bzl.; farblose Nadeln aus A. + Ä.; swl. in h. A.; l. in h. Bzl. u. Ä.; F. 160,5°. Bei der Zers. der Verb. mit HCl bei 120° und Einw. von $NaNO_2$ auf das gebildete Hydrochlorid wurde das früher beschriebene Nitrosopyrazolin erhalten. — Beim Erhitzen des Hydrochlorids der Verb. I. entwickelt sich HCl; hierbei wird aber die Verb. nicht weiter zers. in $C_{17}H_{16}$ und N, sondern gleichzeitig mit der HCl-Entw. findet Isomerisation statt unter B. einer *Dipyrazolinbase* (VII.). Glatt verläuft die Isomerisation beim Erhitzen des Hydrochlorids auf 210—220° im Vakuum; $Kp._{10}$ 255°, $Kp._{737}$ 424°; prismatische, farblose Krystalle aus A.; Tafeln aus Ä.; F. 97,5°; wird bei der Dest. mit Ätzkali und platinierten, porösen Blättchen nicht verändert. Die Base besitzt nur sehr schwache basische Eigenschaften; aus der Lsg. in Eg. scheidet sich die freie Base aus; das Hydrochlorid zers. sich leicht durch W. Das Mol.-Gew. der Base in Bzl. entspricht der Formel $C_{34}H_{32}N_4$; in Essigsäure erhält man dagegen das n. Mol.-Gew., entsprechend einer Verb. $C_{17}H_{16}N_2$. *Hydrochlorid*, $C_{17}H_{16}N_2 \cdot HCl$, erhalten durch Einw. von rauchender HCl auf die äth. Lsg. der Verb. VII.; Tafeln aus CH_3OH; F. 202 bis 204°; fast unl. in W.; zll. in CH_3OH, A.; unl. in Ä., Bzl.; wird durch h. W. leicht hydrolysiert; bei Zugabe von $NaNO_2$ zur wss.-alkoh. Lsg. fällt die freie Base aus.

1,2-Diphenylcyclopenten-3 (III.) bildet sich beim Erhitzen der Base I. im Vakuum; $Kp._{747}$ 321,5°; farb- und geruchlose Fl.; F. 15—16°; wird durch $KMnO_4$ oxydiert. — *1,2-Diphenyl-3,4-dibromcyclopentan* (VIII.); B. aus der Verb. III. in Ä. und Br in Eg. unter Kühlung; rhombische Tafeln aus Ä.; F. 119°; wl. in A., zll. in Ä. und Bzl. Zwecks Darst. von *1,2-Diphenylcyclopenten* aus dem Dibromid wird die aus Dibenzalaceton und Hydrazinhydrat erhaltene Base $C_{17}H_{16}N_2$ direkt in den KW-stoff umgewandelt, dieser in das Dibromid übergeführt u. letzteres durch Erhitzen mit Zinkstaub und 80%ig. A. vom Br befreit; $Kp._{19}$ des Diphenylcyclopentens 184°; $Kp._{13}$ 177°; $D._4^0$ 0,0564 (?); $D._4^{20}$ 1,0355; $n_D^{20} = 1,5873$; Mol.-Refr., $C_{17}H_{16}|_7$ 71,44 (ber. 71,28). — Bei der Oxydation des 1,2-Diphenylcyclopentens-3 mit $KMnO_4$ bildete sich *Benzoesäure* und *α,β-Diphenylglutarsäure*; letztere bildet Nadeln, F. 200—201° (*maleinoide Form*). Beim Erhitzen der S. über den F., bezw. beim Kochen der mit HCl angesäuerten wss.-alkoh. Lsg. geht die S. in die stereoisomere *fumaroide Form* über, F. 220—221° (aus wss. A.). *Methylester* der maleinoiden S.: Nadeln aus CH_3OH, F. 87°. *Äthylester:* Nadeln, F. 75—76°. *Äthylester* der fumaroiden S.: F. 95—96°. *Methylester*: rhombische Krystalle, F. 140,5°. *Saurer Methylester*: Nadeln, F. 165—170°; beim Verseifen erhält man die fumaroide S. Wird die fumaroide S. mittels Essigsäureanhydrid in das *Anhydrid* übergeführt (dickes Öl), so erhält man aus letzterem die S. vom F. 200—201°.

1,2-Diphenylcyclopentan, $C_{17}H_{18}$, erhalten durch Reduktion des Diphenylcyclopentens in Ä. in Ggw. von Platinschwarz; Tafeln (aus CH_3OH); nadelförmige Krystalle aus Essigsäure; F. 65,5°; Kp.$_{735}$ 321,5° (vgl. Journ. Russ. Phys.-Cem. Ges. **42**. 1236; C. **1911**. I. 544). — Die Verb. II. geht bei Einw. von rauchender HCl in Hydrazinchlorhydrat und das Hydrochlorid der Verb. I. über. Beim Erhitzen zers. sich die Verb. II. teilweise in der gleichen Richtung: in Hydrazin und die Verb. I., die ihrerseits weiter zers. wird in Diphenylcyclopenten und N_2. Gleichzeitig zers. sich aber die Verb. $C_{34}H_{36}N_6$ in einer anderen Richtung unter B. der *Pyrazolinbase* IV. Letztere zers. sich, im Gegensatz zur Base $C_{17}H_{16}N_2$, zum KW-stoff nur in Ggw. von Katalysatoren (KOH und Pt) und bleibt deshalb unter den Reaktionsbedingungen unverändert. Die beim Erhitzen der Verb. II. entstehende Base der Formel I. wird ihrerseits teilweise zur Dipyrazolinbase VII. isomerisiert. Das HCl-Salz der *Pyrazolinbase* $C_{17}H_{18}N_2$ (IV.) bildet ein Öl, unl. in Ä. und HCl; swl. in W.; färbt sich an der Luft violett. Bei Einw. von KOH erhält man die freie Base; farblose Fl.; Kp.$_{10}$ 222°; D.$^{20}_4$ 1,0625; n_D^{20} = 1,5874; Mol.-Ref. = 79,13. — *KW-stoff* $C_{17}H_{18}$ (V.), erhalten durch Dest. der Verb. IV. in Ggw. von KOH und porösem Pt; farb- u. geruchlose Fl.; Kp.$_{28}$ 204,5°; Kp.$_8$ 176°; D.$^{15}_4$ 1,0063; n_D^{15} = 1,5718; D.$^0_4$ 1,0165; Mol.-Refr. ($C_{17}H_{18}\overline{|}_6$) 72,57 (ber. 71,68); Exaltation = 0,89. — In größeren Mengen kann man die Pyrazolinbase $C_{17}H_{18}N_2$ erhalten, wenn man die Verb. $C_{34}H_{36}N_6$ nicht in reinem Zustande isoliert, sondern das Reaktionsprod. aus Hydrazin und Dibenzalaceton nach Dest. des A. vorsichtig im Vakuum erhitzt. — *KW-stoff*, $C_{17}H_{18}$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (?), erhalten durch Einw. von HBr in Essigsäure auf den KW-stoff $C_{17}H_{18}$ der Formel V. und Zers. des gebildeten Bromids durch Kochen mit wss.-alkoh. KOH; Kp.$_{746}$ 328°; Kp.$_{18}$ 180°; Kp.$_8$ 172°; D.$^{20}_4$ 1,0226; n_D^{20} = 1,5872; Mol.Refr. ($C_{17}H_{18}\overline{|}_7$) = 72,99 (ber. 73,38); addiert Br; bei der Oxydation mit $KMnO_4$ bildet sich nur Benzoesäure. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1819—48. 17/12. 1915. Moskau.) SCHÖNFELD.

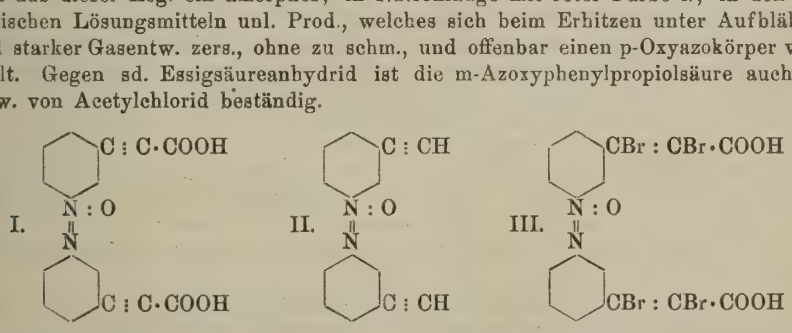
J. Bougault, *Über das Phenyloxymaleinsäureanhydrid.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] **10**. 302; C. **1915**. I. 671.) Zur Darst. des *Phenyloxymaleinsäureanhydrids*, $C_6H_5 \cdot C : COH \cdot CO \cdot O \cdot CO$, löst man 20 g *α-Cyanphenylbrenztraubensäureester* k. in 50 ccm konz. H_2SO_4, gießt diese Lsg. unter Kühlen mit fließendem W. in 50 ccm Essigsäure und läßt in das Gemisch langsam 100 ccm W. einfließen, worauf sich das gesuchte Anhydrid in langen, etwas gelblichen Nadeln abscheidet, welche man mit W. wäscht und noch feucht aus h. Bzl. umkrystallisiert. Man kann auch 20 g *Phenyloxalessigester* in 50 ccm H_2SO_4 lösen; im Laufe von 24 Stdn. krystallisiert das gesuchte Anhydrid aus. In beiden Fällen erhält man das Anhydrid mit 1 Mol. W.; es schm. unterhalb 100°, verliert aber beim Trocknen bereits bei niedriger Temp. das Krystallisationswasser und zeigt dann den F. 163°. Die wasserhaltige Verb. ist in h. Bzl. ll., die wasserfreie dagegen kl. In wasserhaltigem u. wasserfreiem Zustande ist die Verb. unl. in W., ll. in A., Aceton und Ä. In Ggw. von W. ist die Verb. wenig beständig, in der Kälte zers. sie sich langsam, in der Hitze rasch in CO_2 und Phenylbrenztraubensäure.

Beim Erhitzen mit einem Alkohol auf 100° geht das Anhydrid unter Abspaltung von CO_2 in den *Ester der Phenylbrenztraubensäure* über. Diese Ester vereinigen sich mit Na-Disulfit und können so leicht gereinigt werden, sie oxydieren sich aber an der Luft mit der gleichen Schnelligkeit, wie die Phenylbrenztraubensäure selbst. Dagegen sind ihre Semicarbazone sehr beständig und können zur Charakterisierung dienen. Das Semicarbazon des Phenylbrenztraubensäuremethylesters schm. bei 196°, dasjenige des Äthylesters bei 167°, dasjenige des Allylesters bei 145°, dasjenige des Cyclohexylesters bei 145°. — Die von BOUVEAULT vorge-

schlagene Charakterisierung der fl. Alkohole durch Behandeln derselben mit Brenztraubensäure u. Überführen der gebildeten Pyruvate in die Semicarbazone könnte auch mittels Phenyloxymaleinsäureanhydrid erfolgen.

Mit den Aminen bildet das Anhydrid zunächst eine häufig isolierbare Molekularverb., die alsdann rasch, in der Hitze augenblicklich, unter Entw. von CO_2 in *substituierte Amide der Phenylbrenztraubensäure* (bei primären und sekundären Aminen), bezw. in die entsprechenden Salze der Phenylbrenztraubensäure (bei den tertiären Aminen) übergehen. Das Anilid schm. bei 126°, das β-Naphthylamid bei 143°, das Piperidid bei 58°. NH_3 reagiert mit dem Anhydrid augenblicklich in der Kälte unter B. des *Phenylbrenztraubensäureamids*, F. 190°, l. in h. A., fast unl. in W., Ä., Bzl. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 760—62. [15/5.*].) DÜSTERB.

S. Reich und **M. Xienzopolska**, *Über die m-Azoxyphenylpropiolsäure.* Unterwirft man das bei 116° schm. Isomere der beiden *m-Nitro-α-bromzimtsäuren* (REICH und KOEHLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3727; C. **1914**. I. 143) längere Zeit der Einw. der alkoh. Kalilauge, oder verwendet man eine stärkere Lauge, so gelingt auch bei diesem Isomeren die Abspaltung von HBr, jedoch tritt hier zugleich eine Nebenrk. ein, welche zur B. von m-Azoxyphenylpropiolsäure (I.) führt. Die Ausbeute ist sehr gering, steigt aber auf 60—70%, wenn man überschüssige, alkoh. Kalilauge direkt auf *m-Nitrophenyl-α,β-dibrompropionsäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH$, einwirken läßt. — *m-Azoxyphenylpropiolsäure*, $C_{18}H_{10}O_5N_2$ (I.) durch zwölfstündiges Erhitzen von 1 Mol. m Nitrophenyldibrompropionsäure mit 6 Mol. KOH in Form von 10%ig. alkoh. Lauge am Rückflußkühler, Abscheiden des Reaktionsprod. als Ba-Salz und Zers. des letzteren durch verd. HCl. Kleine, schwach gelbliche Nadeln aus verd. Essigsäure oder Aceton, F. 208° bei langsamem, 198° bei raschem Erhitzen, in beiden Fällen unter Schwärzung und Gasentw., ll. in der Hitze in A., Aceton, Eg., swl. in Chlf., unl. in W., Bzl. und Lg., explodiert in der Flamme. Die wss. Lsg. des Na-Salzes gibt mit $AgNO_3$ einen weißen, amorphen Nd., der in trocknem Zustande beim Reiben oder Erhitzen mit kurzer Flamme u. Zurücklassung einer voluminösen Kohle heftig explodiert. Die S. wird durch konz. H_2SO_4 lebhaft gelb gefärbt, beim Erwärmen mit intensiv roter Farbe gel.; Wasser fällt aus dieser Lsg. ein amorphes, in Natronlauge mit roter Farbe l., in den organischen Lösungsmitteln unl. Prod., welches sich beim Erhitzen unter Aufblähen und starker Gasentw. zers., ohne zu schm., und offenbar einen p-Oxyazokörper vorstellt. Gegen sd. Essigsäureanhydrid ist die m-Azoxyphenylpropiolsäure auch in Ggw. von Acetylchlorid beständig.



$KMnO_4$ oxydiert die m-Azoxyphenylpropiolsäure in sodaalkal. Lsg. zu *m-Azoxybenzoesäure.* Durch dreistündiges Erhitzen mit W. im Rohr auf 130—135° geht die m-Azoxyphenylpropiolsäure unter Abspaltung von CO_2 in *m-Azoxyphenylacetylen*, $C_{16}H_{10}ON_2$ (II.), über. Kleine, blaßrote Krystalle aus verd. A., F. 101—102°, unl. in Lg., l. in A., Ä., Eg., ll. in Bzl., Pyridin, Chlf. und CS_2. Die alkoh. Lsg. gibt mit ammoniakal. Kupferchlorürlsg. einen gelben, mit ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. einen blaßgelblichen Nd.; die Kupferchlorürverb. ist gegen alkal. Ferricyankaliumlsg.

beständig. — Wird die m-Azoxyphenylpropiolsäure unter einer Glocke Bromdämpfen (etwas mehr als 2 Mol.) ausgesetzt, so geht sie in *m-Azoxytetrabromzimtsäure* (III.) über, bräunliche, sternförmig gruppierte Nadeln aus Eg., F. 244—245°, ll. in A. u. Aceton, weniger in Eg., unl. in W., Bzl., Lg., Chlf., CS_2, l. in h. konz. H_2SO_4 mit intensiv roter Farbe. W. fällt aus der letzteren Lsg. ein gelbes Prod., in welchem wahrscheinlich ein p-Oxyazokörper vorliegt. Bei erneuter Einw. von Bromdämpfen geht die m-Azoxytetrabromzimtsäure in ein bromreicheres, in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Lg. ll. Prod. über. — Durch Na-Amalgam wird die m-Azoxyphenylpropiolsäure in sodaalkal. Lsg. zu *m-Azozimtsäure*, $C_{18}H_{14}O_4N_2$ = COOH·CH : CH·C_6H_4·N : N·C_6H_4·CH : CH·COOH, reduziert. Goldgelbe Krystalle aus verd. A., F. 168—169°, l. in h. konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe; W. fällt den Körper aus dieser Lsg. unverändert wieder aus. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 146 bis 151. Mai. Genf. Lab. f. organ. Chemie d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Julius Berend Cohen, David Wooddroffe und **Leonard Anderson**, *Die Beziehung der Stellungsisomerie zur optischen Aktivität.* Teil X. *Die Menthylalkylester der Phthalsäure und ihrer Nitroderivate.* (Teil IX.: Journ. Chem. Soc. London **99**. 1058; C. **1911**. II. 279). In den 3-Nitrophthalsäurementhylalkylestern hat die aktive Estergruppe in m-Stellung zur Nitrogruppe eine höhere Drehung als in o-Stellung, die dazwischen geschaltete inaktive Estergruppe erhöht also die Drehung der aktiven. Im ersten Falle nimmt die Drehung mit wachsender Kette des Alkyls ab, im zweiten tritt das Umgekehrte ein. Der 4-Nitrophthalsäuremethylmenthylester hat eine Drehung von derselben Größenordnung wie die nichtsubstituierten Phthalsäureester. Bei den letzteren nimmt die Drehung mit wachsender Kette des Alkyls bis zum Isoamyl ab, dann wächst sie wieder. Bei der Veresterung der 3-Nitrophthalsäure mittels HCl entsteht in überwiegender Menge β-Ester, während aus dem Anhydrid hauptsächlich α-Ester erhalten wird. Camphersäure gibt bei teilweiser Veresterung nur den Orthoester, der Alloester muß durch Halbhydrolyse des neutralen dargestellt werden. Zieht man $[M]_D$ des zugehörigen sauren Methylesters von dem $[M]_D$ des Allomethylorthomenthyl- u. Allomenthylorthomethylesters ab, so erhält man für die Menthylgruppen beider Ester denselben Wert. Der Vergleich des Allomenthylesters mit der Camphersäure ergibt einen höheren Wert für die Menthylgruppe, so daß die Alkylestergruppe in dieser Stellung den Drehungswert der Menthylestergruppe stärker zu vermindern scheint, als die Carboxylgruppe. Monobrombernsteinsäure liefert bei den beiden Veresterungsverff. zwei verschiedene saure Ester, da die daraus dargestellten Menthylalkylester verschiedene Drehung haben. Nach Analogie mit der 3-Nitrophthalsäure sollte der saure Ester aus dem Anhydrid die Estergruppe neben dem Br haben, die dann eingeführte Menthylgruppe also in größerer Entfernung vom Br stehen, was nach den Erfahrungen bei Benzolderivaten (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1892; C. **1914**. II. 1141) eine größere Drehung als beim Isomeren veranlassen müßte. Tatsächlich trifft das Umgekehrte zu, doch bleibt die Frage offen, ob der Vergleich mit aromatischen Verbb. zulässig ist.

Experimentelles. *Camphersäureorthomethylallomenthylester*, $C_{21}H_{36}O_4$, aus dem aus dem Orthomethylester und PCl_5 dargestellten Chlorid bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen mit Menthol auf 115—120°, farblose, zähe Fl., Kp.$_5$ 203—205°, $D.^{20}_4$ 1,020, $D.^{100}_4$ 0,9656, $[\alpha]_D^{20}$ = —20,1°, $[\alpha]_D^{100}$ = —21,1°. — *Camphersäureallomethylorthomenthylester*, $C_{21}H_{36}O_4$, $D.^{20}_4$ 1,021, $D.^{100}_4$ 0,9629, $[\alpha]_D^{20}$ = —25°, $[\alpha]_D^{100}$ = —26,3°. — *Saurer Camphersäureallomenthylester*, aus 5 g Orthomethylallomenthylester und 0,8 g KOH in A., Krystalle aus PAe., F. 101°, $[\alpha]_D^{20}$ = —26,45° (0,5011 g in 50 ccm Bzl.). — *Saurer Camphersäureorthomenthylester*, farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 105—107°, $[\alpha]_D^{20}$ = —16,6° (0,3917 g in 25 ccm Bzl.). — *Saurer Brom-*

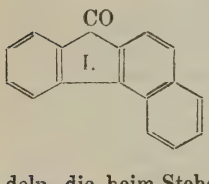
bernsteinsäure-α-methylester, aus α-Brombernsteinsäureanhydrid, Kp.$_{5-6}$ 130°, und 1 Mol. Methylalkohol; der Ester wird in wenig Bzl. durch PCl_5 in das Chlorid verwandelt, das bei 110—120° mit Menthol *Brombernsteinsäure-α-methyl-β-menthylester*, $C_{15}H_{25}O_4Br$, gelbliche, zähe Fl., $D.^{20}_4$ 1,210, $[\alpha]_D^{20} = -46{,}1°$, liefert. — *Saurer Brombernsteinsäure-β-methylester*, aus Brombernsteinsäure und 1 Mol. Methylalkohol, mit HCl gesättigt, bei 70—80° in 2—3 Stdn., zähe Fl. — *Brombernsteinsäure-β-methyl-α-menthylester*, $C_{15}H_{25}O_4Br$, $D.^{20}_4$ 1,181, $[\alpha]_D^{20} = -49{,}1°$.

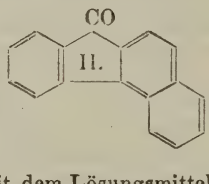
Die durch Kochen von Phthalsäureanhydrid mit Alkoholen erhaltenen sauren Ester wurden in Bzl. mit PCl_5 behandelt und die entstandenen Esterchloride mit Menthol erhitzt. — *Phthalsäuremethylmenthylester*, farblose, zähe Fl., $D.^{20}_4$ 1,0691, $[\alpha]_D^{20} = -83{,}62°$. — *Phthalsäureäthylmenthylester*, $D.^{20}_4$ 1,0555, $[\alpha]_D^{20} = -76{,}03°$. — *Propylmenthylester*, $D.^{20}_4$ 1,0447, $[\alpha]_D^{20} = -64{,}49°$. — *Isobutylmenthylester*, $D.^{20}_4$ 1,0338, $[\alpha]_D^{20} = -63{,}96°$. — *Isoamylmenthylester*, $D.^{20}_4$ 1,0215, $[\alpha]_D^{20} = -55{,}90°$. — *Hexylmenthylester*, $D.^{20}_4$ 1,0179, $[\alpha]_D^{20} = -60{,}26°$. — *Octylmenthylester*, $D.^{20}_4$ 1,0095, $[\alpha]_D^{20} = -61{,}38°$. — *Saurer Phthalsäurementhylester*, F. 111—112°, $[\alpha]_D^{20} = -109{,}32°$ in Bzl. — *Phthalsäurementhylester*, F. 99°, $[\alpha]_D^{20} = -100{,}5°$ in Bzl.

Die sauren 3-Nitrophthalsäure-β-alkylester können durch PCl_5 in die Chloride verwandelt werden, bei den α-Estern verwendet man besser Thionylchlorid; die Chloride geben mit Menthol bei 110—120° in 2—3 Stdn. die gemischten Ester. — *Saurer 3-Nitrophthalsäure-α-methylester*, F. 152—153°; *Esterchlorid*, F. 95—97°; *α-Methyl-β-menthylester*, F. 66—67°, $[\alpha]_D^{20} = -122{,}9°$ (3,2224 g in 100 ccm Bzl.). — *Saurer 3-Nitrophthalsäure-β-methylester*, F. 164°; *Esterchlorid*, F. 97—99°; *β-Methyl-α-menthylester*, F. 149—150°, $[\alpha]_D^{20} = -102{,}3°$, 2,9340 g in 100 ccm Bzl.). — *Saurer α-Äthylester*, F. 156—157°; *Esterchlorid*, F. 74—76°; *α-Äthyl-β-menthylester*, F. 57 bis 58°, $[\alpha]_D^{20} = -125{,}4°$ (2,3920 g in 100 ccm Bzl.). — *Saurer β-Äthylester*, F. 112°; *Esterchlorid*, F. 58—60°; *β-Äthyl-α-menthylester*, F. 99°, $[\alpha]_D^{20} = -93{,}45°$ (2,7096 g in 100 ccm Bzl.). — *Saurer α-Propylester*, F. 138—139°; *Esterchlorid*, F. 32°; *α-Propyl-β-menthylester*, F. 38—40°, $[\alpha]_D^{20} = -116{,}9°$ (2,2228 g in 100 ccm Bzl.). — *Saurer β-Propylester*, F. 122—123°; *Esterchlorid*, F. 118°; *β-Propyl-α-menthylester*, F. 89°, $[\alpha]_D^{20} = -83{,}4°$ (2,5184 g in 100 ccm Bzl.). — *Saurer α-Isobutylester*, F. 176 bis 177°; *α-Isobutyl-β-menthylester*, $[\alpha]_D^{20} = -115{,}7°$ (2,1396 g in 100 ccm Bzl.). *Saurer β-Isobutylester*, F. 149°; *β-Isobutyl-α-menthylester*, F. 76—77°, $[\alpha]_D^{20} = -79{,}2°$ (2,3868 g in 100 ccm Bzl.). — *Saurer α-Isoamylester*, F. 165—166°. — *Saurer β-Isoamylester*, F. 95°. — *Saurer α-sek.-Butylcarbinylester*, F. 156—158°. — *Saurer β-sek.-Butylcarbinylester*, F. 113—114°. — *Saurer α-Benzylester*, F. 174°; *Esterchlorid*, F. 74 bis 75°; *α-Benzyl-β-menthylester*, $[\alpha]_D^{20} = -83{,}0°$ (2,5912 g in 100 ccm Bzl.). — *Saurer β-Benzylester*, F. 165°. — *Saurer α-Menthylester*, F. 160—162°. — *4-Nitrophthalsäuremethylmenthylester*, $[\alpha]_D^{20} = -61{,}6°$ (2,2304 g in 100 ccm Bzl.). — *Saurer 4-Nitrophthalsäuremethylester*, F. 130—132°. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 222 bis 235. März. [25/1.] Leeds. Univ.) FRANZ.

Alfred Schaarschmidt, *Über die Darstellung von 3,4-Benzofluorenon (Allochrysoketon) und seine Fähigkeit zur Bildung einer metastabilen Form.* (Vergl. das folgende Ref.) Die 3,4-Benzofluorenon-1-carbonsäure (vergl. SCHAARSCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1826; C. **1915**. II. 1299) spaltet beim Erhitzen auf höhere Temp. Kohlensäure unter B. des 3,4-Benzofluorenons ab. Diese Verb. existiert in zwei verschiedenfarbigen Formen, in einer labilen gelben, in Nadeln krystallisierenden und in einer in derben Krystallen auftretenden orangefarbigen stabilen. Die letztere wird immer erhalten, wenn eine nicht gesättigte, h. Lsg. des Ketons in Eg., die nach dem Erkalten noch keinen Nd. ausscheidet, mehrere Stunden sich selbst überlassen wird. Dagegen scheidet sich aus gesättigten Lsgg. des Ketons in Eg. beim Abkühlen immer zuerst die labile gelbe Form aus, die beim Schütteln

des Krystallbreies oder beim Stehen in die orangefarbenen Krystalle übergeht. Diese Umwandlung erfolgt in Eg. sehr schnell, in A. sehr viel langsamer, so daß sich beim Umkrystallisieren aus letzterem Lösungsmittel die gelben Nadeln in geringer Menge isolieren lassen. Die gelben Nadeln krystallisieren nur aus Lsgg., die vorher erhitzt worden sind. Kalte, gesättigte Lsgg. der stabilen Form scheiden beim Verdunsten des Lösungsmittels stets nur die orangefarbenen Rhomboeder aus. Die gelben Nadeln stellen demnach die energiereichere, erst durch Zufuhr von Wärme gebildete Form des Benzofluorenons vor. Die Fähigkeit zur B. zweier isomerer Formen scheint bei dem 3,4-Benzofluorenon darauf zu beruhen, daß es in einer chinoiden (I.) und einer ketoiden, bezw. benzoiden Form (II.) existieren kann. Bei dem Übergang der chinoiden in die ketoide Form braucht nur in dem Benzolring, der dem Naphthalinring und dem Fluorenonrest gemeinsam ist, eine Verschiebung der Doppelbindungen einzutreten. Die beiden Formen des Allochrysoketons würden sich also auf eine Allodesmie zurückführen lassen, d. h. eine Isomerie, die auf einem Bindungswechsel innerhalb der Benzolringe beruht.

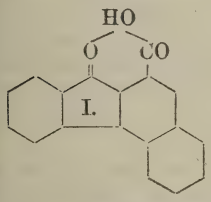


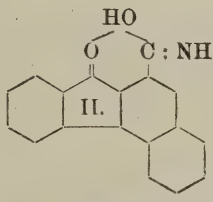


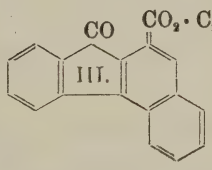
3,4-Benzofluorenon, Allochrysoketon (I. und II.). Bei der Dest. von 3,4-Benzofluorenon-1-carbonsäure für sich allein oder in Ggw. von CaO unter gewöhnlichem Druck. Krystallisiert aus der gesättigten Lsg. in Eg. oder A. in gelben Nadeln, die beim Stehen mit dem Lösungsmittel in ein orangefarbiges, schweres Krystallpulver übergehen; orangefarbene Rhomboeder aus Toluol; F. 161°; sll. in sd. Toluol. — *Phenylhydrazon*, $C_{23}H_{16}N_2$. Aus dem Keton und Phenylhydrazin in Eg. auf dem Wasserbade. Gelbe Krystalle aus Eg., F. 180°. — *Oxim*, $C_{17}H_{11}ON$. Aus dem Keton und salzsauren Hydroxylamin in sd. A. Krystalle aus A., F. 215°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1444—51. 24/6. [31/3.] Berlin. Techn.-chem. Inst. der Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

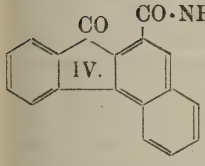
Alfred Schaarschmidt und **N. Irineu**, *Über die Ursachen der abweichenden Färbung von Derivaten des Allochrysoketons (3,4-Benzofluorenons)*. (Vgl. das vorhergehende Ref.). Wie die Vff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1830; C. **1915**. II. 1299) gezeigt haben, sind die benzoylierten Allochrysoketone, z. B. das p-Chlorbenzoyl-1-allochrysoketon, intensiv gelb gefärbt, während die Allochrysoketoncarbonsäure eine rote Färbung und ihr Äthylester eine orange Färbung aufweisen. Zur Erklärung dieser Farbenverschiedenheiten nahmen die Vff. an, daß in der Allochrysoketoncarbonsäure das Hydroxyl der Carboxylgruppe eine ähnliche farbenvertiefende Wrkg. ausübt, wie die Hydroxyle in den blauen, pinakonartigen Reduktionsprodd. der 1-Benzoylanthrachinone, u. formulierten die Säure entsprechend Formel I. Zur Prüfung dieser Ansicht wurden das Amid der Allochrysoketoncarbonsäure und seine N-Alkyl- und N-Phenylderivate dargestellt und untersucht, ob mit dem Ersatz der Wasserstoffatome der Amidogruppen durch Alkyl oder Phenyl eine ähnliche Farbaufhellung eintritt, wie dies bei dem Übergang der Allochrysoketoncarbonsäure in ihren Ester der Fall ist. Es sind das Amid orange, das Methylamid gelb, das Dimethylamid hellorangegelb, das Phenylamid und Diphenylamid orangegelb gefärbt, während die Säure selbst eine rote Farbe besitzt. Amid und Äthylester weisen die gleiche orange Farbe auf; es muß daher angenommen werden, daß eine Wechselwirkung des Wasserstoffes der Amidogruppe mit dem Carbonyl entsprechend Formel II. nicht eintritt, daß im Gegenteil auf Grund der Färbung für das Säureamid und den Ester dieselbe Grundformel maßgebend sei. Die an dem Amid und seinen Alkylderivaten beobachtete Farbauf-

hellung von Orange nach Gelb darf nicht mit dem Farbunterschiede zwischen der roten Säure und dem orangefarbigen Ester in Parallele gestellt werden, da einerseits das Amid die gleiche Farbe wie der Ester besitzt, und anderseits beim Eintritt eines Methyls in die Amidogruppe des Säureamids eine ebenso starke weitere Aufhellung von Orange nach Gelb stattfindet. Man hat also drei Stufen in der Färbung zu unterscheiden Allochrysoketoncarbonsäure rot, Ester orange, Säuremethylamid und p-Chlorbenzoylallochrysoketon gelb. Das Monoalkylamid scheint in einer stabilen, gelben und einer labilen, roten Form zu existieren. In den Färbungen der Methyl- und Phenylderivate des Amids besteht nur ein gradueller Unterschied. Das 1-Anthrachinonylderivat des Säureamids ist gleichfalls gelb gefärbt. Auch nehmen die Säure selbst u. ihr Amid beim Erhitzen eine gelbe Farbe an. Berücksichtigt man die beim 3,4-Benzofluorenon gemachten Beobachtungen, so kommt man zu dem Schluß, daß auch hier zwei Gruppen von Isomeren vorliegen, und zwar einer rot, bezw. orange gefärbten Gruppe: Säure, Ester, Amid umfassend, und einer gelb gefärbten, zu der das Säuremethylamid und das Chlorbenzoylallochrysoketon gehören. Unter der Annahme, daß hier eine Allodesmie vorliegt, dürften für die roten, bezw. orangefarbigen Formen eine chinoide (III.), für die gelben Formen eine ketoide, bezw. benzoide (IV.) Formulierung in Betracht zu ziehen sein. In der Erklärung des Farbenunterschiedes, der zwischen der Allochrysoketonsäure und ihrem Ester besteht, schließen sich die Vff. der kürzlich von HANTZSCH gegebenen an.









3,4-Benzofluorenon-1-carbonsäureamid, $C_{18}H_{11}O_2N$. Beim Einleiten von NH_3 in die h. Toluollsg. des 3,4-Benzofluorenon-1-carbonsäurechlorids. Rotorangefarbene Nadeln aus Toluol oder Eg., färbt sich oberhalb 220° allmählich gelb, schm. bei 285°; sublimiert beim Erhitzen im Trockenschrank auf 240° langsam. — *3,4-Benzofluorenon-1-carbonsäuremethylamid* (IV.). Aus dem Säurechlorid in h. Bzl. mittels gasförmigen Methylamins. Hellgelbe Nadeln aus Toluol, F. 222°; aus Eg. krystallisieren scharlachrote Nadeln, die sich beim Entfernen der Essigsäure durch Waschen oder Verdunsten gelb färben. — *Dimethylamid der 3,4-Benzofluorenon-1-carbonsäure*, $C_{20}H_{15}O_2N$. Aus dem Säurechlorid in Bzl. mittels Dimethylamin. Gelbe Krystalle aus Eg. oder Toluol, F. 219 bis 220°. — *Anilid der 3,4-Benzofluorenon-1-carbonsäure*, $C_{24}H_{15}O_2N$. Aus dem Säurechlorid in w. Bzl. mittels Anilin. Orangegelbe Krystalle aus Eg. oder Toluol, F. 226—227°. — *Diphenylamid der 3,4-Benzofluorenon-1-carbonsäure*, $C_{30}H_{19}O_2N$. Aus dem Säurechlorid und Diphenylamin in Bzl. Orangegelbe Nadeln aus Toluol oder Eg., F. 295—296°. — *N-1-Anthrachinonylderivat des 3,4-Benzofluorenon-1-carbonsäureamids*, $C_{17}H_9O \cdot CO \cdot NH \cdot C_{14}H_7O_2$. Aus dem Säurechlorid u. 1-Aminoanthrachinon in sd. Nitrobenzol. Gelbes Krystallpulver. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1451—60. 24/6. [31/3.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Enrique V. Zappi, *Vorläufige Mitteilung über eine neue heterogene, Arsen im Ring enthaltende Kette, das Cyclopentamethylenmethylarsin.* Durch Einw. der Mg-

Verb. des 1,5-Dichlorpentans auf Dichlormethylarsin erhält man im Sinne der Gleichung:

$$ClMgCH_2\cdot(CH_2)_3\cdot CH_2MgCl + CH_3AsCl_2 = \overbrace{CH_2\cdot(CH_2)_3\cdot CH_2\cdot As\cdot CH_3} + 2MgCl_2$$

Cyclopentamethylenmethylarsin. Farblose, stark nach Senföl riechende Fl., Kp. gegen 160°, unl. in W., l. in Ä. u. PAe., läßt sich als Fl. nicht entzünden, während es in Dampfform mit fahler Flamme unter Entw. von As_2O_3 verbrennt. Oxydiert sich an der Luft, verbindet sich mit CH_3J, zeigt die Eigenschaften der tertiären Arsine und gleicht in seinen Rkk. dem Methylpiperidin. — Das entsprechende Arsenoxyd, $\overbrace{CH_2\cdot(CH_2)_3\cdot CH_2\cdot AsO\cdot CH_3}$, ist ein weißer, in W. unl. Körper von angenehmerem Geruch, l. in den Alkalien, insbesondere in NH_3. — Das Jodmethylat, $\overbrace{CH_2\cdot(CH_2)_3\cdot CH_2\cdot As(CH_3)_2J}$, ist eine weiße, krystallinische Substanz, l. in W. und A., unl. in Ä. u. PAe., zerfällt beim Schmelzen und Erhitzen seiner wss. Lsg. in seine Komponenten, schm. im geschlossenen Röhrchen bei 290°. Sehr beständig; wird erst durch Chromsäuregemisch in der Hitze oder durch Schmelzen mit Soda und Na_2O_2 völlig zers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 151—54. Mai 1916. [30/11. 1915]. Buenos-Aires. Chem. Inst. d. Hygien. Landesdep.) Düsterbehn.

L. C. Maillard, *Über die Bildung der Pyridinbasen aus den Eiweißstoffen.* Vf. weist darauf hin, daß die von A. Pictet und Tsan Quo Chou (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 376 u. C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 127; C. **1916**. I. 565. 1248) ausgeführten Synthesen seine früheren Beobachtungen über die B. von Pyridinbasen (C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 850; C. **1914**. I. 85) durch Kondensation von Aminosäuren mit Zucker und Erhitzen der entstandenen Huminsubstanzen bestätigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 757—58. [15/5.*].) Düsterbehn.

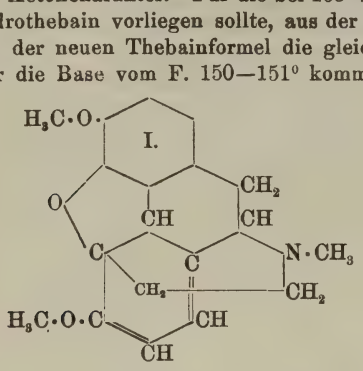
Martin Freund und **Edmund Speyer**, *Über die Reduktion des Thebains und Phenyldihydrothebains.* **Martin Freund**, *Untersuchungen über das Thebain.* V. Mitteilung. (IV. Mitteilung s. Freund, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 844; C. **1906**. I. 1173). Die von Knorr für das Morphin, das Kodein und das Thebain vorgeschlagenen Konstitutionsformeln erklären die meisten experimentellen Tatsachen, versagen aber in einigen Fällen (vergl. Gadamer, Ztschr. f. angew. Ch. **36**. 625; C. **1913**. II. 2046; v. Braun, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2314; C. **1914**. II. 938). Die Vff. suchen durch neues experimentelles Material festzustellen, ob die Knorrschen Formeln zutreffen, insbesondere, ob sich im Thebainmolekül die in der Formel I. existierenden zwei aliphatischen Doppelbindungen nachweisen lassen. Es erschien am einfachsten, diese Frage an der Fähigkeit des Thebains zur Aufnahme von Wasserstoff zu prüfen. Hierfür können bei der geringen Beständigkeit des Thebains gegen SS. Reduktionsverff. in sauren Mitteln nicht angewendet werden. Gegen Alkalien ist das Alkaloid beständiger. Wie früher gezeigt worden ist, gibt es bei der Einw. von Na in sd. A. unter Aufnahme von einem Molekül Wasserstoff das Dihydrothebain. Der aufgenommene Wasserstoff dient aber nicht zur Lösung von Kohlenstoffdoppelbindungen, sondern zur Sprengung der Sauerstoffbrücke, so daß sich für das Dihydrothebain aus der Knorrschen Thebainformel die Konstitutionsformel II. ableitet. Diese weist noch dieselben beiden aliphatischen Doppelbindungen wie die Thebainformel auf. Auffallend ist, daß keine derselben trotz des großen Überschusses an nascentem Wasserstoff gelöst wird. Zu Reduktionsverss. in saurer Lsg. ist die Base wegen ihrer Unbeständigkeit gegen SS. nicht geeignet. Das früher beschriebene *Phenyldihydrothebain*, für das an Stelle der früher diskutierten Konstitutionsformeln unter Berücksichtigung der Thebainformel I. die Formel II. in Betracht kommt, ist im Gegensatze zu dem Di-

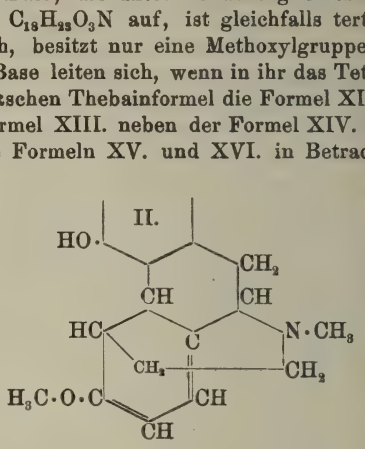
hydrothebain sowohl gegen SS., wie gegen Alkalien sehr beständig, wird aber unerwarteterweise von den üblichen Reduktionsmitteln nicht angegriffen. Eine Wasserstoffaufnahme, und zwar von einem Mol., wird indes in Ggw. von kolloidalem Pd erzielt; es entsteht die Base $C_{25}H_{29}O_3N$, die „*Phenyltetrahydrothebaimin*“ genannt wird. Der addierte Wasserstoff dient aber nicht zur Lösung einer Kohlenstoffdoppelbindung; die neue Base ist nämlich sekundär, so daß ihre Formel zu $(C_{24}H_{25}O_3)NH\cdot CH_3$ aufgelöst werden kann. Sie bildet eine Nitrosoverb. $(C_{24}H_{25}O_3)N(NO)\cdot CH_3$ und mit Phosgen einen Harnstoff $[(C_{24}H_{25}O_3)(CH_3)N]_2CO$. Mit CH_3J entsteht neben dem Jodhydrat der Ausgangsbase ein quaternäres Ammoniumjodid, $(C_{24}H_{25}O_3)N(CH_3)_2J$, das beim Erwärmen mit Alkalien unter B. von HJ, Trimethylamin und einer Verb. $C_{24}H_{24}O_3$ zerfällt. Der Umstand, daß das Phenyldihydrothebain nach den üblichen Reduktionsmethoden überhaupt keinen Wasserstoff aufnimmt und bei der Behandlung mit Wasserstoff in Ggw. von Pd 1 Mol. Wasserstoff unter Sprengung des stickstoffhaltigen Komplexes addiert, läßt Zweifel an der Existenz von Kohlenstoffdoppelbindungen im Phenyldihydrothebain u. Thebain entstehen. Auch das Verhalten des Phenyldihydrothebains gegen Halogene spricht gegen das Vorhandensein von Kohlenstoffdoppelbindungen. Es lassen sich zwar *Dichlor-* und *Dibromphenyldihydrothebain*, $C_{25}H_{27}O_3NCl_2$, bezw. $C_{25}H_{27}O_3NBr_2$, darstellen, aber nicht in der bei einer Additionsreaktion zu erwartenden guten Ausbeute. Das Dibromderivat tauscht bei der elektrolytischen Reduktion die beiden Bromatome gegen Wasserstoff unter B. eines *Phenyltetrahydrothebains*, $C_{25}H_{29}O_3N$, aus, das aber infolge der wenig glatten B. seiner Muttersubstanz für die Erörterung der Konstitutionsformel des Phenyldihydrothebains zunächst nicht in Frage kommt. Die Prüfung des Phenyldihydrothebains auf vorhandene Kohlenstoffdoppelbindungen nach der Methode von v. Braun (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 3023; C. **1915** I. 21) verläuft negativ; bei der Behandlung des Acetylphenyldihydrothebains mit Bromcyan entsteht ein bromfreies Prod., das keine basischen Eigenschaften besitzt, u. einen Stickstoffgehalt von 5,96% (berechnet für $C_{27}H_{26}O_4N_2$ = 6,3%) aufweist. Die Rk. scheint wie bei gesättigten, cyclischen Basen entsprechend folgender Gleichung zu verlaufen:

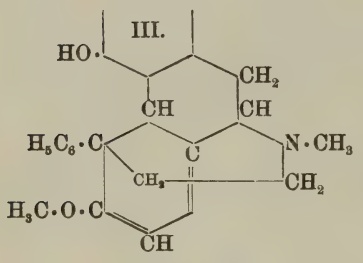
$$[C_{24}H_{23}(CO\cdot CH_3)O_3]:N\cdot CH_3 + BrCN = [C_{24}H_{23}(CO\cdot CH_3)O_3]:N\cdot CN + CH_3Br.$$

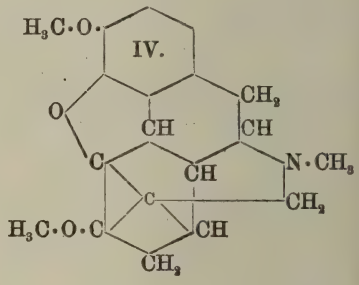
Nach den vorliegenden Unterss. besitzen das Phenyldihydrothebain und demnach auch das Thebain keine aliphatischen Doppelbindungen. Unter Berücksichtigung der früheren Versuchsergebnisse stellen die Vff. für das Thebain die Formel IV. auf, die keine aliphatischen Doppelbindungen aufweist. Aus ihr ergeben sich für das Morphin die Formel V. und für das Kodein die Formel VI. Die Vff. zeigen in der anschließenden Diskussion der neuen Thebainformel, daß diese der Erklärung der verschiedenen Abbaureaktionen des Alkaloids gerecht wird. Für das *Phenyldihydrothebain* leitet sich die Formel VII. und für das *Phenyltetrahydrothebaimin* die Formeln VIII. und IX. ab, von denen die zweite nach dem glatten Abbau des aus ihm durch CH_3J gewonnenen *Phenyltetrahydrothebaiminmethinmethyljodids* (X.) zum *Phenyltetrahydrothebenol* (XI.) den Vorzug verdient. Zu erwähnen ist noch eine Verb. $C_{24}H_{25}O_5N$, die bei der Oxydation des Phenyldihydrothebains mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht und saure Eigenschaften besitzt. Dieser als *Phenyldihydrothebainsäure* bezeichneten Verb. kommt vielleicht die Formel XII. zu. — Nach H. und B. Oldenberg (DRP. 260233; C. **1913**. II. 104) nimmt das Thebain in Ggw. von Pd 2 Mol. Wasserstoff unter Bildung eines amorphen Tetrahydrothebains auf; auch v. Braun (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2314; C. **1914**. II. 938) erhielt nach dem Oldenbergschen Verf. nur eine amorphe, zwischen 75° und 90° schmelzende Substanz. Wie die Vff. festgestellt haben, entstehen bei der Rk. je nach den Arbeitsbedingungen verschiedene wohldefinierte

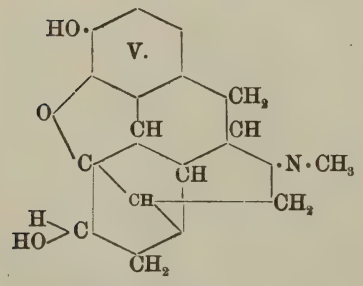
Basen, von denen bisher zwei näher untersucht sind. Die eine ist eine tertiäre *Base* von der Zus. $C_{19}H_{23}N_3O$ oder $C_{19}H_{25}O_3N$, schm. bei 163°, enthält zwei Methoxyle und ist in Alkalien unl. Die zweite *Base*, die unter Benutzung eines anderen Katalysators entsteht, weist die Zus. $C_{18}H_{23}O_3N$ auf, ist gleichfalls tertiär und schm. bei 150—151°; sie ist alkalilöslich, besitzt nur eine Methoxylgruppe u. hat Ketoncharakter. Für die bei 163° schm. Base leiten sich, wenn in ihr das Tetrahydrothebain vorliegen sollte, aus der KNORRschen Thebainformel die Formel XIII., aus der neuen Thebainformel die gleiche Formel XIII. neben der Formel XIV. ab. Für die Base vom F. 150—151° kommen die Formeln XV. und XVI. in Betracht.

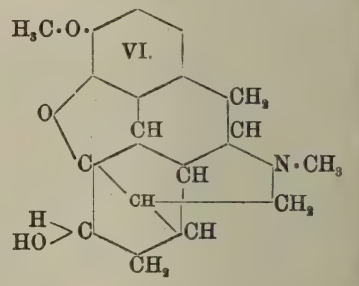


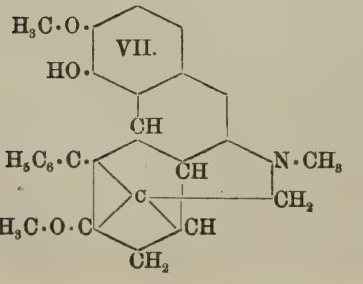


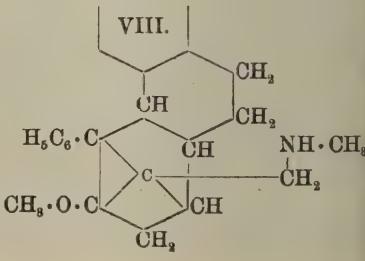




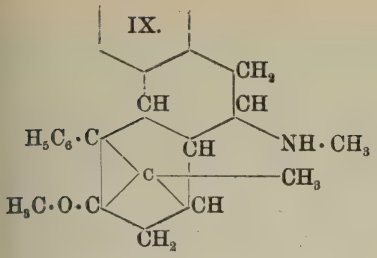




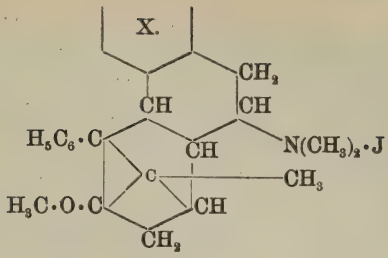




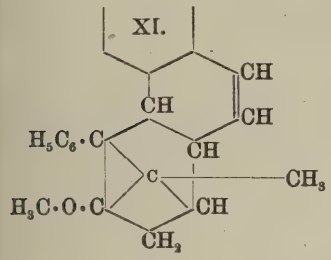
IX.



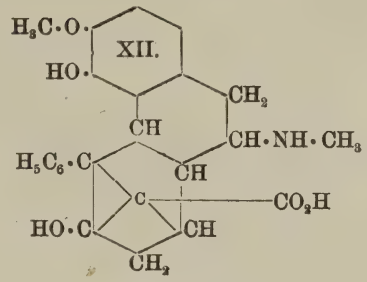
X.



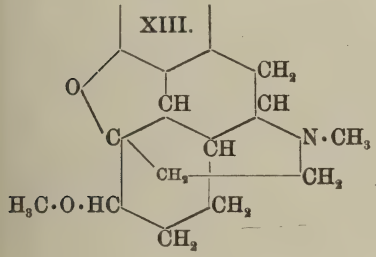
XI.



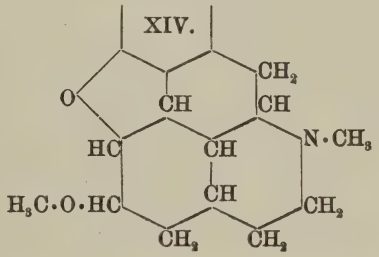
XII.



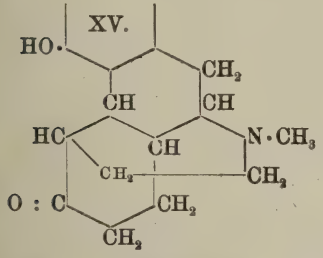
XIII.



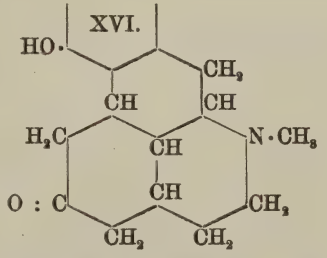
XIV.



XV.



XVI.



Phenyltetrahydrothebaimin, $C_{25}H_{29}O_3N$ (IX.). Bei der Einw. von Wasserstoff auf Phenyldihydrothebain in Essigsäure in Ggw. von kolloidalem Pd. Blättchen aus A., F. 122°; $[\alpha]_D^{20} = +27{,}6°$ (in verd. essigsaurer Lsg.; c = 5,065); l. in Alkalien; entfärbt $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. sofort. — *Nitrosophenyltetrahydrothebaimin*, $C_{25}H_{28}O_3N \cdot NO$. Aus der Base in Essigsäure mittels $NaNO_2$ unter Eiskühlung. Rote Krystalle aus A., Zersetzungspunkt 193°, l. in A. und in NaOH. — *Bisphenyltetrahydrothebaiminharnstoff*, $C_{51}H_{56}O_7N_2$. Aus der Base in Bzl. mittels Phosgen in Chlf. Nadeln aus A., F. 138—139°; unl. in W. und in HCl. — *Phenyltetrahydrothebaiminmethinmethyljodid*, $C_{27}H_{34}O_3NJ$ (X.). Aus der Base in Bzl. mittels CH_3J. Säulen aus A., F. 233—235°. — *Phenyltetrahydrothebenol*, $C_{24}H_{24}O_3$ (XI.). Aus dem Jodmethylat mittels verd. Na-Äthylatlsg. neben Trimethylamin. Säulen

aus Eg. + etwas W., F. 86°; enthält zwei Methoxylgruppen. — *Verb.* $C_{34}H_{41}O_6NS = (C_{24}H_{25}O_3)N(CH_3)_3 \cdot SO_3 \cdot C_7H_7$. Aus Phenyltetrahydrothebaimin und p-Toluolsulfosäuremethylester bei 140°. Nadeln aus A., F. 245°, ll. in HCl und h. W.; l. in NaOH; gibt beim Kochen mit alkoh. NaOH Trimethylamin und Phenyltetrahydrothebenol. — *Dichlorphenyldihydrothebain*, $C_{35}H_{37}O_3NCl_2$. Aus dem Phenyldihydrothebain in HCl mittels H_2O_2. Krystalle aus A., schm. unscharf zwischen 135° u. 140°; unl. in W., l. in Ä., Chlf., A. — $C_{25}H_{27}O_3NCl_2$,HJ + H_2O. Sechsseitige Blättchen aus A., sintert bei 185° zu einer firnisähnlichen M. zusammen, schm. bei 203° (Zers.). — *Dichlorphenyldihydrothebainjodmethylat*, $C_{25}H_{27}O_3NCl_2$,CH_3J. Aus der Base und CH_3J unter Druck bei 100°. Stäbchen aus Eg., F. 230°. — *des-N-Methyldichlorphenyldihydrothebainjodhydrat*, $C_{25}H_{26}O_3NCl_2(CH_3)$,HJ. Man digeriert das eben beschriebene Jodmethylat mit Natriumäthylatlsg. und gibt zu der alkoh. Lsg. der erhaltenen Base verd. HCl und KJ. Nadeln aus A., sintert bei 180° und schm. bei 205° zusammen. — *des-N-Methyldichlorphenyldihydrothebainjodmethylat.* Beim Erhitzen der amorphen *des*-Base mit CH_3J unter Druck auf 100°. Ist in A. ll. und daher nicht isoliert worden. — *Dichlorphenyldihydrothebenol*, $C_{24}H_{22}O_3Cl_2$. Beim Kochen der alkoh. Lsg. des *des*-N-Methyldichlorphenyldihydrothebainjodmethylats mit Na-Äthylatlsg. Nadeln aus A., F. 160—162°. — *Dibromphenyldihydrothebain*, $C_{25}H_{27}O_3NBr_2$. Aus dem Phenyldihydrothebain in Eg. mittels Br in Eg. Nadeln aus A., F. 165—168° (unscharf). — *Perbromid.* Oktaedrische Krystalle aus Eg., Zersetzungspunkt 195—196°. — $C_{25}H_{27}O_3NBr_2$,HBr. Blättchen aus 50%ig. A., sintert bei 180°; schm. bei 198° (Zers.) zusammen. — *HJ-Salz.* Tafeln aus A., F. 205—208° (Zers.). — Behandelt man die bei der Bromierung des Phenyldihydrothebains erhaltene Bromeisessigmutterlauge mit Schwefligsäuregas bis zur vollständigen Entfärbung, so erhält man eine bromhaltige Base, die aus A. in Nadeln oder Stäbchen vom F. 190° krystallisiert. Sie ist in wss. NaOH unl., in alkoh. NaOH l. und gibt bei der Reduktion mit Na und A. in Ggw. von Chlorammoniumlsg. eine bromfreie Verb., deren Jodhydrat mit dem Phenyldihydrothebainjodhydrat identisch ist. — *Phenyltetrahydrothebainbromhydrat*, $C_{25}H_{29}O_3N$,HBr. Bei der elektrochemischen Reduktion des Dibromphenyldihydrothebainbromhydrats in alkoh. H_2SO_4 an einer präparierten Bleikathode. Nach beendigter Reduktion macht man die schwefelsaure Kathodenlsg. mit NH_3 alkal., schüttelt mit Ä. aus und verreibt das nach dem Verdunsten des Ä. verbleibende Öl mit verd. HBr. Blättchen aus verd. A., Zersetzungspunkt 175—176°. — *Phenyltetrahydrothebainjodmethylat*, $C_{25}H_{29}O_3N$, CH_3J + H_2O. Aus der freien Base in A. mittels CH_3J unter Druck bei 100°. Säulen aus Eg. u. aus verd. A., F. 215°. — *Nor-Phenyltetrahydrothebainjodhydrat*, $C_{23}H_{25}O_3N$,HJ. Beim Kochen von Phenyltetrahydrothebain mit HJ (D. 1,7). Nadeln aus W., Zersetzungspunkt 195°. — *Verb.* $C_{37}H_{36}O_4N_2$. Aus Acetylphenyldihydrothebain und Bromcyan in sd. Chlf. Amorph, schm. unscharf bei 90°; unl. in W., wl. in Lg., ll. in Bzl., Chlf., A., Eg. — *Phenyldihydrothebainsäure*, $C_{24}H_{25}O_5N$ (XII.). Aus dem Phenyldihydrothebain in wss. KOH mittels H_2O_2. Säulen aus alkoh. NH_3 durch alkoh. HCl; zers. sich zwischen 243° und 245°; unl. in Ä., Lg., Aceton, wl. in W. und A., sll. in Chlf., l. in konz. Säuren mit gelber Farbe. — $Ba \cdot C_{25}H_{23}O_5N$. Nadeln, Zersetzungspunkt 280°. — *Mg-Salz.* Krystalle. — *Ag-Salz* Amorph. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1287—1307. 24/6. [28/4.] Frankfurt a. M. Chem. Lab. d. Univ. Inst. d. physikal. Vereins.) SCHMIDT.

M. Rakusin und **E. Braudo**, *Notiz über die Zusammensetzung und Eigenschaften der „Nutrose“.* (Vgl. RAKUSIN, LOGUNOWA, Journ. Russ. Phys.-Chem Ges. **47**. 1059; C. **1916**. I. 1033.) Vff. haben die Eigenschaften der „*Nutrose*“ mit denen des *Na-Caseinats* verglichen. Nutrose: $[\alpha]_D$ = —145,45° (α = —0,8; c = 1,1; l = 0,5); reagiert neutral gegen Phenolphthalein; liefert alle Farbenrkk. au

Eiweiß, mit Ausnahme der LIEBERMANNschen Rk.; geschmacklos; Asche (Na_2CO_3) 4,63%. — Na-Caseinat (vgl. l. c.): reagiert neutral; Verhalten gegen Eiweißreagenzien wie bei „Nutrose"; geschmacklos; Asche (Na_2CO_3) 4,2%. Nutrose stellt demnach Na-Caseinat dar. Die Filtration durch PUKALLsches Filter usw. ist zur Darst. größerer Mengen Nutrose nicht geeignet. Aus Nutroselsgg. wurden mit Schwermetallsalzen folgende Caseinate dargestellt: Cr-Caseinat: graublau; Fe''-Caseinat: blaßgrün; Ferricaseinat: orange; Mn-Caseinat: gelblich; Co-Caseinat: rosa; Ni-Caseinat: weiß; Ag-Caseinat: weiß; Cu-Caseinat: grün. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1852—53. 17/12. 1915. Chem. Lab. „Masut"-Gesellschaft. St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

Physiologische Chemie.

Oscar Loew, *Zur Analogie zwischen lebender Materie und Proteosomen.* Proteosomen, die mit Kaffein in Pflanzenzellen erzeugten glänzenden Tropfen, nach Auffassung von LOEW u. BOKORNY im wesentlichen der labile Eiweißstoff, zeigen bei Spirogyra majuscula gegenüber den zur Unterscheidung von lebendem und abgestorbenem Protoplasma benutzten Reagenzien MOSSOS (Methylgrün) und RUZIKAS (Neutralrot + Methylenblau) das Verhalten des lebenden, solange sie labil, das des abgestorbenen, wenn sie infolge abtötender Einflüsse stabilisiert sind. Mit MOSSOS Reagens werden die labilen Proteosomen rot bis violett, die stabilen intensiv grün, zuweilen blau als Übergang bei vermutlich noch nicht vollendeter Gerinnung. Die Überführung von Grün in Violett ist eine chemische Arbeit (Abspaltung eines CH_3 [?]); die Fähigkeit dazu verschwindet, wenn die labilen Proteosomen durch NH_3 fixiert werden. Mit RUZIKAS Mischung werden die labilen intensiv rot, die koagulierten intensiv blau. NH_3-Fixierung bedingt hier keine Änderung; das ist begreiflich, da es sich hier nicht um eine chemische Leistung, sondern lediglich um spezifische Speicherung handelt. — Ein fernerer Unterschied fand sich im Verhalten gegen Chinon. Dieses färbt die labile Form gelb, die stabile braun. (Flora, Allg. botan. Ztg. Neue Folge. **9**. 61—66. 5/7. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

Armand Gautier und **P. Clausmann**, *Das Fluor im Pflanzenreich.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 140—46. Mai. — C. **1916**. I. 1250.) DÜSTERBEHN.

M. Rakusin und **G. Flier**, *Über Gynocardöl und Chaulmoograöl und über Gynocardsäure und Chaulmograsäure. Gynocardsäure* und *„Oleum Gynocardiae"* besitzen nach der Unters. der Vff. folgende Konstanten: S.: $D.^{23}$ 0,9578; F. 28°; $[\alpha]_D = +51{,}8°$. — Öl: $D.^{23}$ 0,9262; F. 64°; $Kp._{15}$ 240°; $[\alpha]_D = +55{,}5°$. Aus den in Tabellen zusammengestellten Angaben der Literatur folgt, daß Gynocardöl und Chaulmoograöl zwei ganz verschiedene Öle darstellen. Therapeutische Eigenschaften besitzt wahrscheinlich nur das Chaulmoograöl und nicht die Gynocardsäure (vgl. OSTROMYSSLENSKI, C. **1916**. I. 695. 696). In den Handel gelangt Chaulmoograöl unter dem Namen von Gynocardöl. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1848—51. 17/12. 1915. Chem. Lab. „Masut"-Gesellschaft. St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

Josef Halberkann, *Über Pseudocubebin. Vorkommen in Ocotea usambarensis Engl.* Die gepulverte Rinde (200 g) wurde mit Ä. ausgezogen, der Ä. abdestilliert, der Rückstand mit Wasserdampf behandelt, der zurückbleibende, zähfl. Balsam mit PAe. ausgekocht, der PAe. verdampft u. der Rückstand in den Exsiccator gestellt. Nach längerer Zeit schieden sich Nadeln aus, die in k. PAe. u. k. absol. A. unl. waren und sich bei der weiteren Unters. als identisch mit *Pseudocubebin* erwiesen. Ausbeute 1 g. Bis 3 cm große, dünne, schwach gelbliche, aus Nadeln zus. Tafeln,

bei gestörter Krystallisation ein aus Nädelchen bestehendes, schwach gelbliches Krystallmehl, F. 121,5—122°, unl. in W., SS., Alkalien, Alkalicarbonaten u. k. PAe., wl. in Ä., fast unl. in k. A., weit leichter l. in h. A., ll. in Chlf., Eg., Bzl., CS_2, Aceton, wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Ist geschmack- u. geruchlos, entwickelt aber nach gelindem Erhitzen bis zum beginnenden Aufsteigen weißer Nebel nach einiger Zeit einen heliotrop- bis cumarinähnlichen Geruch. Konz. H_2SO_4 färbt die Verb. im Reagensrohr schließlich purpurrot, auf dem Uhrglase braun, dann braunrot u. schließlich schmutzig violettrot. Molybdänschwefelsäure wird vorübergehend blau gefärbt. Die Verb. enthielt eine Dioxymethylengruppe. Bei der Kalischmelze lieferte sie bräunliche Kryställchen, die mit $FeCl_3$ eine smaragdgrüne, auf Zusatz von Soda in Purpurbraunrot übergehende Färbung gaben. (Arch. d. Pharm. **254**. 246—55. 19/6. Hamburg. Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten.) DÜSTERBEHN.

As. Zlataroff, *Phytobiochemische Studien.* I. Mitteilung. Es wurden Verss. bei der Keimung von Samen von Cicer arietinum L. angestellt, deren chemische Zus. durch frühere Unterss. des Vfs. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 180; C. **1916**. I. 1154) bekannt ist. Die Keimung erfolgte im Dunkeln über destilliertem W., wobei zunächst ca. 110% W. aufgenommen wurden. Der Gewichtsverlust an Trockensubstanz betrug nach 3—6—10—15—20—25 Tagen 5,97—9,81—15,44—20,62—30,03—33,25%. Der *Proteingehalt* war dabei bis auf $^1/_3$ des Anfangsgehaltes gesunken, die *Aminosäuren* und deren Amide auf Kosten jenes vermehrt, der *Nucleingehalt* fast unverändert. Best. des P in den verschiedenen Formen ergab starken Verbrauch des *Eiweiß-* und *Phytin-P*, die demnach wohl ausschließlich Reserve-P vorstellen, zugunsten des anorganischen P. Nicht das gleiche gilt für das *Lecithin*, das bei Keimung unter den verschiedensten Umständen seinen chemischen Charakter behält u. namentlich bei Tageslicht auch in der gleichen Menge erhalten wird. Bei Tageslicht über einer Emulsion von Lecithin wuchsen die Keimlinge zwei- bis dreimal so schnell wie über destilliertem Wasser. (Biochem. Ztschr. **75**. 200—10. 22/6. [3/4.] Sofia. Chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

H. Uzel, *Bericht über Krankheiten und Feinde der Zuckerrübe in Böhmen und der mit derselben abwechselnd kultivierten Pflanzen im Jahre 1914.* Zusammenfassender Bericht über die in dieser Richtung gemachten Erfahrungen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **40**. 461—68. Juli. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

Oscar Loew, *Notiz über eine überraschende Krystallbildung in toten Zellen.* Läßt man Fäden von Spirogyra in einer 0,1- bis 0,01%ig. Lsg. von *Malachitgrün* in gewöhnlichem, $CaH_2(CO_3)_2$ enthaltendem, W. oder in destilliertem W. mit etwas $KHCO_3$ bei niedriger Temp. 1—2 Tage stehen, so entsteht reichliche B. farbloser oktaedrischer Krystalle zwischen dem Cytoplasma (mäßig grün gefärbt) und der Zellwand. In destilliertem W. für sich bleibt diese B. ganz oder nahezu aus, tritt dann aber nach Zusatz von 0,1% $KHCO_3$ ein. Wurden die Fäden zuerst mehrere Tage in 1‰ig. Kaffeinlsg. gelegt, so lagern sich dann in Lsg. mit 0,1% $KHCO_3$ die Krystalle im Zellsaft ab. Bei dem Vorgang wird die farblose Base des Malachitgrüns gebildet. In Essigsäure lösen sich die Krystalle langsam mit grüner Farbe (Flora, Allg. botan. Ztg. Neue Folge. **9**. 67—68. 5/7. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

Ernst Hirsch, *Der Blutzuckergehalt des Menschen unter physiologischen und pathologischen Bedingungen.* I. Mitteilung. a) *Blutzuckergehalt nach gemischter Nahrungsaufnahme.* b) *Blutzucker und vasculäre Hypertonie.* Die Befunde an einer Anzahl gesunder oder neurasthenischer Personen bei n. Krankenhauskost decken sich im allgemeinen mit den früher angegebenen (Ztschr. f. physiol. Ch. **93**. 355

C. **1915**. II. 199). Auch nach der ersten Nahrungsaufnahme stieg der Blutzucker nicht auf mehr als 0,12%, und der höchste Wert nach dem Mittagessen wurde zu 0,17% gefunden. Nach Zufuhr von 100 g Rohrzucker fand sich stets eine geringe Zunahme, der Höchstwert war aber auch hiernach 0,17%; nach 2 Stunden waren die Werte stets wieder normal.

Bei vasculärer Hypertonie fand sich stets eine beträchtliche Erhöhung der Nüchternwerte, mindestens 0,11%, bis 0,18 u. 0,20% steigend, eine weitere Steigerung durch Zuckerzufuhr, dann zuweilen auch Glucosurie, ohne daß zwischen deren Auftreten und der Höhe des Blutzuckers ein bestimmtes Verhältnis besteht. (Biochem. Ztschr. **75**. 189—99. 22/6. [29/3.] Prag. Lab. d. Handelsspitals.) SPIEGEL.

W. Leschly, *Versuche über Komplement.* II. *Die komplexe Konstitution des Meerschweinchenserums.* (I. vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **24**. 499; C. **1916**. I. 1160.) Die Spaltung des Meerschweinchenserums in „Mittelstück" (Globulinfraktion) und „Endstück" (Albuminfraktion) gelingt am besten mit der CO_2-Methode. Die so gewonnenen Albumine sind einigermaßen eigenhämolytisch; die Eigenhämolyse tritt in der Regel langsam ein u. wird bei Vermehrung der Amboceptormenge gesteigert. Die Angaben von NOGUCHI und BRONFENBRENNER, daß es sich bei der angegebenen Art der Spaltung um eine Säureinaktivierung handle, konnten nicht bestätigt werden, da Reaktivierung durch Mengen NaOH, die nicht an sich hämolytisch wirkten, nicht gelang. — Soweit sich in den Globulinen nicht hemmende Funktionen gebildet haben, ist das Verhältnis zwischen Endstück u. Mittelstück in quantitativer Beziehung ungefähr dasselbe, wie zwischen Amboceptor u. Komplement (vgl. I., l. c.), da der Titer des einen Faktors von der benutzten Menge des anderen in weitem Maße unabhängig ist. Die von einer gewissen Menge des einen hervorgerufene Hämolyse wird durch Vermehrung des anderen bis zu einem Maximalwert gesteigert, der in der Regel bei dem Titerwert des anderen erreicht wird, ohne daß die Amboceptormenge eine bemerkenswerte Rolle spielt. Die Hämolyse ist am stärksten bei gleichzeitigem Zusatz beider Fraktionen. Ihre Geschwindigkeit steigt mit Vermehrung sowohl des End- als des Mittelstücks. — Für die B. der BRANDschen Modifikation (hemmende Funktion) des Mittelstücks wurde außer den von THOMSEN und Vf. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **11**. 216; C. **1911**. II. 1464) gefundenen Bedingungen der Einfluß folgender Faktoren nachgewiesen: a) Salzkonzentration. Die Umbildung erfolgt am schnellsten in 0,9%ig. NaCl-Lsg., Herabsetzung, mehr noch Erhöhung der Konzentration hemmen sie, in 10%ig. NaCl-Lsg. ist sie nicht mehr wahrzunehmen. — b) H-Ionenkonzentration. Beinahe neutrale Rk., p_H = 7—7,5, ist für die Umwandlung am günstigsten. — c) Temp.-Erhöhung wirkt steigernd auf die bei 0° langsame Umbildung, die auch bei 56° noch stattfinden kann. — Die Erscheinung, daß sich Hämolyse bei gleichzeitigem Zusatz von Albumin und umgebildeten Globulinen nicht ergibt, beruht auf Hemmung der Bindung des Mittelstücks, nicht auf der Endstückfunktion, da sie auch mit inaktivierten Albuminen auftritt; durch sensibilisierte Blutkörperchen läßt sich die Mittelstückfunktion entfernen, während die hemmende Funktion bleibt; Trennung dieser Funktionen durch verschiedene kolloidale Suspensionen und Emulsionen gelang dagegen nicht. Die Tendenz zur B. der Modifikation wird durch Zusatz verschiedener Lipoide, wie oleinsaures Na und Lecithin, erhöht. Globuline, in denen sich die BRANDsche Modifikation gebildet hat, sind für quantitative Titrierung nicht brauchbar, weil die Wrkg. stets weniger gut ist und von dem Intervall zwischen dem Zusatz der Globuline und dem von Albumin, sowie von der Amboceptormenge abhängt. Es ergab sich ferner, daß auch die nach anderen Methoden abgesonderte Globulinfraktion zur Umbildung neigt.

Einfluß von Lecithin. Wurde nach ERLANDSEN gewonnenes Lecithin in alkoh. Lsg. dem Serum vor Einw. der CO_2 zugesetzt, so wurden die Globuline zuweilen stärker eigenhämolytisch. Lsg. desselben Lecithins in destilliertem W. hatte diese Wrkg. nicht. Das Lecithin selbst besaß keine hämolytische Fähigkeit und vermehrte auch nicht die Wrkg. ungespaltenen Komplements. Dieses Präparat steht also im Gegensatze zu dem von CRUIKSHANK u. MACKIE (Biochem. Ztschr. **42**. 414; C. **1912**. II. 1132) benutzten, das die Eigenhämolyse der Albuminfraktion vermehrte. Eine Zwischenstellung zeigte eine nach NOGUCHI hergestellte Lösung, indem sie bald auf die eine, bald auf die andere Fraktion wirkte, aber stets weniger ausgesprochen, als das Präparat nach ERLANDSEN.

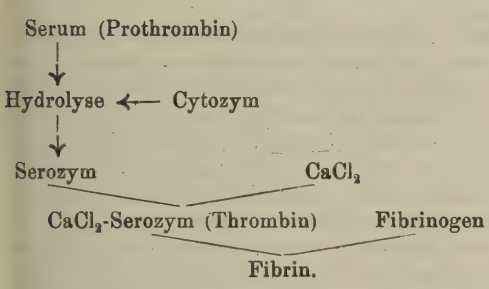
Auxilytische Funktionen. Sowohl erwärmtes Serum, als auch jede der Fraktionen für sich, hat die Fähigkeit, die Hämolyse durch Meerschweinchenserum zu vermehren. Diese Fähigkeit ist von einer anderen Funktion abhängig als diejenigen von Mittel- und Endstück. — Inaktivierung. Bei $^1/_2$-stünd. Erwärmen auf 56° verliert das Meerschweinchenserum die Komplementwrkg. vollständig oder wenigstens bis zu weniger als $^1/_{500}$ der ursprünglichen Stärke. Bei kurzdauernder Erwärmung wird es derart verändert, daß seine Wrkg. im Gegensatze zu der des unveränderten durch Vermehrung der Amboceptormenge erhöht wird. Die Globuline scheinen, wenigstens im Serum, gegen die Wärme etwas widerstandsfähiger zu sein, als die Albumine, und werden beim Erwärmen so umgebildet, daß der Anspruch an Albumin sich erhöht (ein ähnliches erhöhtes Albuminbedürfnis findet sich präformiert bei den Globulinen aus Schaf-, Ziegen- und Rinderserum u. darf wohl auf Ggw. hemmender Funktionen zurückgeführt werden). Beim Lagern wird namentlich die Mittelstückfunktion zerstört, ohne daß sich die BRANDsche Modifikation nachweisen läßt. Dies ist auch nicht der Fall bei der Schwächung durch Verdünnen mit destilliertem W., die sich an beiden Funktionen, meist jedoch am Endstücke am stärksten, geltend macht. Bei Titrieren des Serums durch Berkefeldfilter wird besonders die Mittelstückfunktion beseitigt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie **25**. I. 44—106. 26/6. 1916. [23/8. 1915.] Kopenhagen. Statens Seruminstitut.) SPIEGEL.

E. Herzfeld und **R. Klinger**, *Studien zur Chemie und Physiologie der Blutgerinnung.* II. *Weitere Untersuchungen an Fibrinogenlösungen. Das Thrombin und seine Bestandteile.* (I. vgl. Biochem. Ztschr. **71**. 391; C. **1915**. II. 1148.) Die Einw. von Eiweißabbauprodukten auf Lsg. und Fällung des Fibrins wird eingehender untersucht. Angesichts der Tatsache, daß zur Lsg. von Eiweiß ein gewisser Salzgehalt erforderlich ist, wurde vermutet, daß die Abbauprodd. in Form der PFEIFFERschen Neutralsalzverbindungen (vergl. PFEIFFER und WITTKA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1289; C. **1915**. II. 591) wirken. Für die Lsg. kommen in erster Linie NaCl-Verbb. in Betracht, während die bekannte Wrkg. von Ca-Salzen den Verbb. solcher eine fällende Rolle zuweist. Sowohl in Lsgg. von *Casein*, als in solchen von *Fibrinogen* oder *Myosin* kann man durch Zusatz von $CaCl_2$ Gerinnung oder wenigstens Fällung bewirken, beim ersten sogar in schwach (Dicarbonat-) alkal. Lsg. — Fibrinogenfraktionen, die durch Fällung von Oxalatplasma mit NaCl-Lsg. mit steigenden Zusätzen von $(NH_4)_2SO_4$ gewonnen wurden, unterschieden sich in ihrer Löslichkeit und auch in der Fällbarkeit durch $CaCl_2$, während sie alle durch Thrombin zum Gerinnen gebracht wurden. Dies wird auf die verschiedene Fähigkeit der einzelnen Eiweißabbauprodd. zur B. von $CaCl_2$-Verbb. zurückgeführt. — Das Verhalten dieser Abbauprodd., soweit sie für den Gerinnungsvorgang in Betracht kommen, wird wie folgt aufgefaßt: Alle wirken als NaCl-Verbb. lösend, d. h. sie vermitteln die kolloidale Verteilung des Fibrins. Nach dem Verhalten gegenüber Ca müssen aber zwei Gruppen unterschieden werden;

die einen gehen leicht aus den NaCl- in $CaCl_2$-Verbb. über („serozymartige" Körper), die anderen langsam oder nicht. Sind $CaCl_2$-Verbb. in überwiegender Menge vorhanden, so wird dadurch das Fibrinogen, das dieselben adsorbiert, ausgefällt. Für Eintritt oder Ausbleiben der Gerinnung ist daher entscheidend, ob genügend dieser $CaCl_2$-Abbauprodd. zugegen sind.

Durch weitere Unterss. wird gezeigt, daß die $CaCl_2$-Abbauprodukte mit dem „*Thrombin*" identisch sind. Gerinnungsfördernde Faktoren sind nach diesen Unterss. solche, die die B. derartiger $CaCl_2$-Verbb. anregen, gerinnungshemmende solche, die sie verhindern. Die zur B. solcher Verbb. besonders neigenden Abbauprodd. sind das „*Serozym*". Solche Prodd. entstehen im Plasma oder Serum durch hydrolytische Spaltungen aus deren Eiweißkörpern. Alle Eingriffe oder Zusätze, die Hydrolysen begünstigen (Verdünnen mit W. oder NaCl-Lsg., $^1/_{800}$-n. HCl, glykocholsaures Na, gewisse Eiweißabbauprodd.) steigern demgemäß zunächst den Serozymcharakter eines Serums. Zu weitgehende Hydrolysen wirken aber schädigend; es wird deshalb angenommen, daß die Serozyme polypeptidartige Körper sind. Solche konnten auch in Eiereiweiß und Speichel nachgewiesen werden.

Unter „*Cytozym*" verstehen Vff. jetzt allgemein Stoffe, die in serozymhaltigen Seren eine Steigerung ihrer Thrombinwirkung hervorrufen, während sie allein (bei Ca-Zusatz ohne Serozym) Fibrinogen nicht wesentlich beeinflussen. Die Art ihrer Wrkg. wird in einer Steigerung der Hydrolyse, also stärkerer B. von Serozymen, gesehen. Diese erreichen sie teils durch ihre chemische Natur, teils durch Oberflächenwirkungen. Das ganze Schema der Fibringerinnung gestaltet sich nach diesen Anschauungen so:



Isolierung der die Serozymwrkg. ausübenden Spaltungsprodd. wurde auf dem Wege der Alkoholfällung versucht. Das Verf. führte zwar nicht völlig zu dem gewünschten Ziele, scheint aber allgemein bei Isolierung gewisser tieferer, vielleicht noch polypeptidartiger Abbauprodd. bessere Ergebnisse zu liefern, als die Dialyse. 1 Tl. Serum wird mit 4 Tln. absol. A. gut vermischt. Die nach mehrstündigem Stehen abfiltrierte Lsg. wird durch Dest. vom A. befreit, der Rückstand eingetrocknet u. zur Entfernung von Lipoidcytozymen wiederholt mit Ä. digeriert. Das Verbleibende wird in W. gelöst und auf das ursprüngliche Volumen des Serums aufgefüllt. (Biochem. Ztschr. **75**. 145—88. 22/6. [27/3.] Zürich. Chem. Lab. der mediz. Universitätsklinik und Hygieneinstitut der Univ.) SPIEGEL.

E. Bataillon, *Die Rolle der Natrium- und Kaliumsalze für die Polyspermie bei den Batrachiern.* (Vgl. S. 271.) Die Nichtdichtung der Membran ist nicht die Ursache der Polyspermie. Selbst wenn ihre Umwandlung verhindert wird, genügt das Ansprechen des Eis auf aktivierende Einflüsse zur Ausschließung der Spermatozoiden; die polyspermischen Faktoren verzögern diese Rk. Die Konzentration der Salzlsg. hat unbestreitbaren Einfluß mit einem Optimum, das im allgemeinen bei ca. 0,25% NaCl zu liegen scheint. Die Salze des Na sind wirksamer als die des K. In beiden Reihen scheint die Wirksamkeit übereinstimmend abzunehmen in der Reihenfolge Jodid —> Bromid —> Nitrat —> Chlorid. Ein gewisser Gehalt an Spermatozoiden ist augenscheinlich für die mehrfache Befruchtung erforderlich. Obwohl ein solcher bei den künstlichen Befruchtungen meist vorhanden

ist, ist physiologische Polyspermie (in W.) eine Ausnahme; ihr Vorwiegen unter dem Einfluß von Salzen wird auf Verlust an Reaktionszeit zurückgeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 607—10. 17/4. [27/3.*].) SPIEGEL.

L. Mayr, *Die Bekämpfung der Pferdelaus mit Ikaphthisol.* Ikaphthisol ist ein Gemisch von Trikresolpuder mit Magnesia alba, Talkum venetum, Cresolum crudum und Sapo medicatus. Verss. zeigten bei der Bekämpfung der Pferdelaus eine sehr gute Wirksamkeit des Präparates. (Berliner Tierärztl. Wochenschr. **32**. 279 bis 281. 15/6. Augsburg. Sep. v. Vf.) BORINSKI.

G. Bergmark, *Untersuchungen über die Ausnutzung rectal und intravenös eingeführten Traubenzuckers. Antwort auf Dr. Reachs Bemerkungen.* (Vgl. Skand. Arch. f. Physiol. **33**. 81; C. **1915**. II. 753.) Unter Einräumung zweier Druckfehler in einer früheren Arbeit (Skand. Arch. f. Physiol. **32**. 355; C. **1915**. I. 556) hält Vf. an seiner Ansicht fest, daß die Resorption von Dextrose vom Rectum aus nicht erwiesen sei. Die kompilierte Kurve REACHS verliert ihren Beweiswert bei Betrachtung der Einzelverss. Über den Wert der einzelnen Kriterien für die Ausnutzung gehen die Meinungen auseinander; aber bei Anwendung jeder Methode ist eine gute Übereinstimmung der einzelnen Verss. Bedingung für Schlußfolgerungen. (Skand. Arch. f. Physiol. **33**. 235—38. 30/5. [3/2.] Upsala.) SPIEGEL.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Charles Thom und **S. Henry Ayers**, *Wirkung der Pasteurisation auf Schimmelpilze.* Zu den Verss. dienten Arten von Penicillium, Aspergillus u. Mucor, ferner Oidium (Oospora) lactis u. eine Fusariumart. Die Ergebnisse der genau beschriebenen u. erörterten Verss. sind, daß bei halbstündigem Erhitzen auf 62,8° (145° F.; holder process) die Conidien jeder Art abgetötet wurden, mit Ausnahme der von Aspergillus repens, flavus und fumigatus, die nur zufällig in Milch vorkommen. Beim Erhitzen auf 73,9—79,5° (165—175° F.; flash process) während 30 Sekunden wurden die Sporen aller untersuchten Schimmelpilze vernichtet, mit Ausnahme einiger Sporen von 1—3 Arten. Beim Erhitzen in trockener Luft während 30 Sekunden auf 93,3° (200° F.) wurden 31 von 42 Arten von Penicillium, 7 von 24 Arten von Aspergillus, aber keine Arten von Mucor vernichtet, bei 121,1° (250° F.) blieben gelegentlich nur Sporen einer Aspergillusart u. dreier von sechs Mucorarten lebend. (Journ. of Agr. Res. **6**. 153—66. 24/4. Washington, D. C. Dep. of Agric. Bureau of Animal Ind.) RÜHLE.

Philalethes Kuhn und **E. Ebeling**, *Untersuchungen über die Paraagglutination.* Bei Verimpfung von *Colibakterien* in Brühekulturen von pathogenen Bakterien wurde nur schwache Paraagglutination erreicht. Geeigneter zeigte sich Nähragar, der mit der Brühekultur des pathogenen Stammes hergestellt wurde. Die so erzeugte Paraagglutination kann bis zur Titergrenze für das zugehörige Serum ansteigen und erstreckt sich auch auf Sera anderer pathogener Stämme, als des benutzten. Nach einer spezifischen Züchtung gewonnene Paraagglutination wurde bei Weiterzüchtung des Stammes auf gewöhnlichem Agar bei der zweiten Generation zunächst deutlicher, nahm aber von der dritten an ab; bei spezifischer Weiterzüchtung auf Schrägagar wird ein Höhepunkt, meist in der fünften Züchtung, erreicht, dann tritt auch Abnahme ein. Die Zunahme ist spezifisch, für n. Kaninchenserum viel geringer, als für Immunsera. Bei einzelnen Kolonien einer Plattenkultur tritt die Erscheinung stärker auf, als bei anderen, zur möglichst

hohen Steigerung wird daher Plattenzüchtung vor der auf Schrägagar bevorzugt. Auch für Einsaat in Nährbrühekulturen pathogener Stämme dürfte es sich empfehlen, kurzfristige Züchtungen von Röhrchen zu Röhrchen mit sorgfältiger Auswahl der empfindlichen Keime nach jedesmaliger Aussaat auf Platten vorzunehmen, auch kann man durch solches Vorgehen vermutlich die Verklebbarkeit von aus dem Körper gezüchteten paraagglutinierenden Stämmen lange Zeit erhalten. — Es ist nicht auszuschließen, daß das Auftreten der Paraagglutination auf eine Resorption oder Adsorption präcipitabler oder agglutinabler Stoffwechselprodd. der Hauptbakterien, entsprechend der Ansicht von BUSSON, zurückzuführen ist, wahrscheinlicher aber ist die von KUHN u. WOITHE auf Grundlage der EHRLICHschen Theorie ausgesprochene Ansicht, daß den heterologen Organismen Receptoren für die Agglutinine des Serums angezüchtet werden. — Die Arbeit enthält auch eine Zusammenstellung derjenigen Wege, auf denen bisher eine Beeinflussung der Verklebbarkeit gelungen ist. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie **25**. I. 1—43. 26/6. 1916. [8/12. 1915.] Straßburg. Inst. für Hygiene u. Bakteriologie der Univ.) SPIEGEL.

Jacobitz, *Über Ruhrbacillenagglutination.* Positive Agglutination des KRUSEschen Ruhrerregers findet sich bei gegen Typhus- u. Cholerabacillen immunisierten, aber auch bei gesunden u. kranken (nicht Ruhrkranken) nicht geimpften Personen. Es scheint nicht, daß durch die Immunisierung mit Typhus- u. Cholerabacillen die B. oder Vermehrung von Agglutininen für den Bacillus KRUSE veranlaßt würde, wohl aber scheint Erkrankung an Typhus oder auch an nicht infektiösem Darmkatarrh begünstigend zu wirken. Bei nicht an Ruhr erkrankten oder erkrankt gewesenen Personen geht die Agglutination mit dem KRUSEschen Bacillus nicht über die Verdünnung 1 : 50 hinaus. Die positive Agglutination in der Verdünnung 1 : 50 nach 20-stdg. Beobachtung genügt darum als Beweis einer Infektion mit Bacillus KRUSE nicht. Nur großflockige, makroskopisch deutlich erkennbare Zusammenballung der Bacillen ist für eine positive Ruhragglutination spezifisch. Auch bei geimpften Personen spricht der positive Ausfall einer unter gewissen Bedingungen ausgeführten WIDALschen Rk. für eine Infektion mit Bac. KRUSE. Diese Voraussetzungen haben im allgemeinen auch für die WIDALsche Rk. mit Pseudodysenteriebacillen Gültigkeit, doch ist bei ihnen ein positiver Ausfall in der Verdünnung 1 : 100 nach 20-stdg. Beobachtung noch nicht beweisend. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 718—19. 26/6. Beuthen, O.-S. Kgl. hygien. Inst.) BORINSKI.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Leclair und **G. Logié**, *Desinfektion und Insektenvertilgung. Verwendung eines Gemisches von Formaldehyd- und Benzoldämpfen.* Während Formaldehyd ein sehr gutes Desinfektionsmittel ist, eignet es sich nicht zur Insektenvertilgung. Als solches ist das Bzl., wie Vff. festgestellt haben, dem Anisol überlegen. Es wird empfohlen, zur Desinfektion u. Insektenvertilgung ein Gemisch von Formaldehyd- und Benzoldämpfen zu verwenden, indem man pro cbm Raum 5 g pulverisiertes $KMnO_4$ mit 10 ccm käuflicher, 10%ig. Formaldehydlsg. in Rk. bringt u. dem Gemisch 8 ccm Bzl. zusetzt. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **23**. 46—47. Jan.-Febr.) DÜSTERBEHN.

W. F. Turner, R. H. Shaw, R. P. Norton und **P. A. Wright**, *Einwirkung von Wasser des Futters auf die Zusammensetzung der Kuhmilch.* Die Verss., die eingehend beschrieben und erörtert werden, zeigen, daß der Wassergehalt des Futters keine Einw. auf den Fettgehalt u. ebensowenig auf die gesamte Zus. der

Milch hat. (Journ. of Agr. Res. **6**. 167—78. 24/4. Washington, D. C. Dep. of Agric. Bureau of Animal Ind.) RÜHLE.

A. Jonscher, *Zur Kenntnis der Kognakbrennweine und deren Bewertung.* (Vgl. JONSCHER u. GRONEBERG, Ztschr. f. öffentl. Ch. **22**. 66; C. **1916**. I. 990.) Das Ziel der Erzeugung möglichst bester Weindestillate regte zur Unters. der Frage an, wie sich die Destillationseigenschaften, bezw. die LUSSON-GIRARDschen Zahlen bei Weinen ändern, deren Most vor der Gärung nicht zum Aufkochen kommt. In südlichen Ländern wird das Aufkochen dort vorgenommen, wo die Trauben infolge ungenügender Einrichtungen zur Lesezeit eingeschwefelt werden müssen, um erst zu passender späterer Zeit zur Vergärung zu gelangen; dazu muß aber zuvor die SO_2 aus dem Moste durch Kochen entfernt werden. Die an italienischen und spanischen Versuchsweinen in größerem Umfange durchgeführten Verss. ergaben, daß die gekocht vergorenen Weine sich erheblich schlechter zur Kognakherst. eignen, als die auf natürlicher Grundlage vergorenen Erzeugnisse. Die Ursache hierfür ist jedenfalls in dem Umstande zu suchen, daß das der Traube anhaftende natürliche, vielseitige Gärkeimgemisch besser als eine einseitige Weinhefe (verwendet wurde zu den Verss. Charenteweinhefe) usw. die B. der LUSSON-GIRARDschen Zahlen und damit auch die Kognakeigenschaften fördert. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **22**. 161—66. 15/6. [26/5.] Zittau.) RÜHLE.

Katharine I. Williams, *Verluste und andere chemische Veränderungen, die beim Kochen pflanzlicher Nahrungsmittel eintreten.* Zusammenfassende Besprechung der einschlägigen Verhältnisse. (Chem. News **113**. 145—47. 31/3. Bristol.) RÜHLE.

C. Griebel und **A. Freymuth**, *Über Massoirinde.* Diese seinerzeit aus Deutsch-Neuguinea eingeführte Rinde wird neuerdings mit Erfolg als Gewürz für verschiedene Zubereitungen, wie Suppenwürfel u. dgl., verwendet; bisher wurde sie stets auf äth. Öl verarbeitet. Vff. beschreiben eingehend die Unters. u. Mk. und die Morphologie und Anatomie der Rinde an Hand verschiedener Abbildungen. Aus 2 Proben der Rinde wurden durch Wasserdampfdest. 8,17 und 7,66% äth. Öl gewonnen. $D.^{15}$ 1,038, Brechungsindex 1,5405. Die Eugenolbest. nach SCHIMMEL (Schütteln mit 3%ig. NaOH) ergab 81,1% Eugenol, Kp. 244°; der in NaOH unl. Teil enthielt hauptsächlich Safrol u. Terpene. Der Gehalt der Rinde an Mineralstoffen betrug 5,6%. Starkwirkende Stoffe waren in der Rinde nicht vorhanden; ihrer Verwendung als Gewürz stehen somit Bedenken nicht entgegen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 314—21. 15/5. [24/2.] Berlin.) RÜHLE.

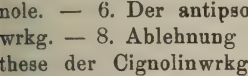
Medizinische Chemie.

R. Kobert und **Lisa Triller**, *Über die therapeutisch wertvollen Inhaltsbestandteile der Moore.* Vff. wenden sich gegen eine kürzlich in der Ztschr. f. Balneologie erschienene Abhandlung von M. WINCKEL über diesen Gegenstand, in welcher u. a. die Existenz von Humussäuren in den Mooren bestritten, den Gerbstoffen und den aus diesen entstehenden Phlobaphenen ein wesentlicher Anteil an den therapeutischen Wrkgg. der Moorbäder zugeschrieben, den Eisensalzen aber jeder Anteil an der Heilwrkg. der Bäder abgesprochen wird. Vff. legen dar, daß die Ggw. von Humussäuren in den Mooren eine nicht zu bezweifelnde Tatsache sei, daß in den Mooren Gerbsäuren enthalten sein können, aber nicht immer enthalten sind, und daß wohl die Ferrosalze unwirksam sind, nicht aber die Ferrisalze. Die biologischen Unterss. haben ergeben, daß in den Mooren drei für die therapeutische

Wrkg. der Moorbäder als Adstringenzien in Betracht kommende Substanzgruppen enthalten sind oder wenigstens enthalten sein können, nämlich l. Aluminiumsalze, l. Ferrisalze u. freie Huminsäuren. Diese 3 Faktoren müssen für jedes Moorbad quantitativ geprüft werden. Für diese Prüfung kommt neben der chemischen Analyse die biologische Bewertung mittels Blutkörperchen wesentlich mit in Betracht. (Ztschr. f. Balneologie 9. 24 SS. Rostock. Inst. f. Pharmakol. u. physiol. Chem. d. Univ.; Sep.) DÜSTERBEHN.

P. G. Unna, *Cignolin als Heilmittel der Psoriasis.* Der vorliegende erweiterte Sonderabdruck aus der Dermatologischen Wochenschrift, Bd. 62, umfaßt folgende Abschnitte: 1. Die Anthranolgruppe. — 2. Die Wrkg. der Methylgruppe. — 3. Die 1-OH- und 8-OH-Stellung bei den Oxyanthranolen. — 4. Die Wrkg. der 5-OH-Stellung bei den Oxyanthranolen. — 5. Das Reduktionsvermögen der Oxyanthranole. — 6. Der antipsoriatische Effekt. — 7. Die H_2O_2-Hypothese der Cignolinwrkg. — 8. Ablehnung der H_2O_2-Hypothese u. Prüfung der Ölsäure-Peroxydhypothese der Cignolinwrkg. Analyse des antipsoriatischen Effekts auf Grund der letzteren. — 9. Theorie der Cignolinwrkg. — 10. Die bisherige Chrysarobinbehandlung im Lichte der Theorie. — 11. Die Praxis der Cignolinbehandlung.

Der nebenstehende Atemkomplex kann als erste, notwendige Bedingung der antipsoriatischen Wrkg. bezeichnet werden. Ohne denselben ist die Wrkg. so gut wie Null. Allein wirkt der Atomkomplex aber nur sehr schwach, er wird jedoch ungemein verstärkt durch bestimmte Oxydationen an den Benzolringen. Die Stellung der eintretenden OH-Gruppen ist aber durchaus nicht gleichgültig. Während die 2-Stellung (2-Oxyanthranol) so gut wie keine Verstärkung in der Anthranolwrkg. hervorbringt, schnellt sie mit einem Male in die Höhe, wenn die Stellungen 1 u. 8 mit OH-Gruppen besetzt sind. Im Gegensatz dazu bewirkt die Anheftung einer Methylgruppe in 3-Stellung eine sehr merkliche Abschwächung. — Während sich das 1-Oxyanthranol als fast ebenso stark wirksam als das 1,8-Dioxyanthranol (Cignolin) erwies, äußert sich die Wrkg. der Einführung einer weiteren OH-Gruppe in 5-Stellung in stark abschwächender Weise. Die 1,5-Di- u. 1,5,8-Trioxyanthranole heilen die Psoriasis nicht und reizen und färben die Haut kaum.



Das Studium des Reduktionsvermögens der Oxyanthranole ergab folgendes: 1. $KMnO_4$ und Eisen-Cyanmischung werden von Dihydroanthranol mehr als von Anthranol reduziert. Die stärkere Reduktionswrkg. des Dihydroanthranols muß daher dem Mehr des letzteren an H zugeschrieben werden. — 2. Das Dihydroanthranol reißt aus $KMnO_4$ u. Eisen-Cyanmischung O an sich, dagegen scheinbar nicht aus Bleioleat u. CrO_3. — 3. 1-Oxyanthranol wird von Bleioleat u. CrO_3 unter Rotfärbung oxydiert, nicht aber 2-Oxyanthranol. — 4. 1-Oxy- u. 1,5-Dioxyanthranol zeigen ein völlig gleiches Verhalten sowohl in ihrem Reduktionsvermögen für $KMnO_4$ u. Eisen-Cyanmischung, als auch in bezug auf ihre Oxydation durch Bleioleat und CrO_3 u. auch in bezug auf ihre Indifferenz gegen Nitrochrysophansäure. Während die 5-OH-Stellung die starke therapeutische Wrkg. der 1-OH-Gruppe sehr nachteilig beeinflußt, verringert sie die Reduktionswrkg. der 1-OH-Gruppe in keiner Weise. Reduktionsvermögen u. antipsoriatische Wrkg. sind also sicher nicht identisch. — 5. Während zwischen der 1-OH- und 1,8-OH-Stellung eine große Ähnlichkeit in therapeutischer Beziehung besteht, unterscheiden sich die beiden Stellungen im Reduktionsvermögen ganz wesentlich. Nitrochrysophansäure wird nämlich von 1-Oxyanthranol nicht, wohl aber von 1,8-Dioxyanthranol reduziert. — 6. Eine noch viel größere Differenz in der Reduktionswrkg. einerseits u. in dem antipsoriatischen Effekt andererseits besteht zwischen 1,8-Dioxy- und 1,5,8-Trioxyanthranol. Beide Substanzen reduzieren $KMnO_4$, Eisen-Cyan und Nitrochrysophansäure stark und

werden von CrO_3, besonders aber von Bleioleat energisch oxydiert. Therapeutisch aber hat nur 1,8-Dioxyanthranol (Cignolin) eine starke Wrkg. Die Reduktionswrkgg. der OH-Gruppen summieren sich demnach unterschiedslos, ohne Rücksicht auf ihre Stellung, während sich die antipsoriatische Wrkg. der OH-Gruppen summiert oder subtrahiert, je nach ihrer Stellung. — 7. Ganz unabhängig von der Lage der OH-Gruppen ist die reduzierende Wrkg. übrigens auch nicht. Während dieselbe durch die Stellung 1,5 im Vergleich mit der Stellung 1 und 1,8 nicht geschädigt zu sein scheint, ist sie in den Stellungen 1,3 u. 1,4 etwas, und zwar in verschiedenem Grade, verändert. — 8. Ein erheblicher Unterschied besteht weiter in der Wrkg. der CH_3-Gruppe. Therapeutisch setzt sie die starke Cignolinwrkg. zur schwächeren Chrysarobinwrkg. herab, in bezug auf einfache Reduktionswrkg. sind dagegen Chrysarobin u. Cignolin identisch. — 9. Chrysophansäure ist aber, verglichen mit Chrysarobin, auch in bezug auf ihr Reduktionsvermögen schwächer. — 10. Istizin verhält sich zu Cignolin in ähnlicher Weise wie Chrysophansäure zu Chrysarobin. — 11. Oxanthron reduziert $KMnO_4$, Eisen-Cyan und Nitrochrysophansäure so wenig wie Anthron. Beiden fehlen die OH-Gruppen der Benzolringe, ein weiterer Beweis, daß diese es in der Hauptsache sind, welche bei den Anthranolen die reduzierende Wrkg. bedingen. CrO_3 vermag nur das Anthron, nicht aber das Oxanthron zu oxydieren.

Die weiteren Studien über den psoriatischen Effekt führten zur Ablehnung der H_2O_2-Hypothese u. zur Prüfung u. Annahme der Ölsäure-Peroxydhypothese. Wenn man die noch fragliche Rolle einer Peroxydase bei der Cignolinwrkg. zurzeit außer Betracht läßt, ergibt sich etwa folgendes Schema für den antipsoriatischen Effekt des Komplexes Cignolin + Ölsäure. Phase I.: Die Ölsäure der Oberhaut nimmt aus der Luft O locker auf u. verwandelt sich in Ölsäureperoxyd. Phase II.: Kommt Cignolin mit der Hautoberfläche in Berührung, so wird dasselbe von der Ölsäure gel. u. gleichzeitig durch das ihr anhaftende Peroxyd oxydiert. Phase III. a: Das Ölsäureperoxyd gibt an den Aktivator Cignolin einen Teil seines O ab. Dadurch Umwandlung des Cignolins in Cignolinbraun und bräunliche Färbung der Haut. Phase III. b: Das Ölsäureperoxyd gibt einen Teil seines O, indem es tiefer eindringt, an die Elemente der Haut ab u. erzeugt dadurch in der Oberhaut Tötung von Keimen und Abschuppung, in der Cutis Hyperämie, Schmerz u. Entzündung. Phase IV.: Heilung der Psoriasis. (Sep. 46 SS.) DÜSTERBEHN.

V. Babeş, *Mitteilung über epidemische Petechienmeningitis und über die Gegenwart des Meningococcus in der Oberfläche der hämorrhagischen Flecke.* Beschreibung einiger Erkrankungsfälle, die Anlaß zur Verwechslung mit gleichzeitig herrschendem *Flecktyphus* gegeben hatten. Die Auffindung des Meningococcus teils in den Petechien (nicht regelmäßig), teils in der Cerebrospinalfl. bestätigte die vom Vf. auf Grund der Autopsie getroffene Entscheidung für Meningitis. (Bull. de l'Acad. Roum. **4**. 368—73. 12/5.) SPIEGEL.

Alessandro Lanfranchi, *Neuere Untersuchungen über die Möglichkeit des Übergangs tierischer Trypanosomen auf den Menschen.* III. *Biologische Reaktionen menschlicher und tierischer Trypanosomen zur Identifizierung des Virus.* (II. Mitteilung vgl. S. 104.) Kritische Besprechung aller angestellten Verss. Der vom Vf. beschriebene Virus Lanfranchii läßt sich einigermaßen auf Virus Evansi, nicht aber auf Virus Gambiense zurückleiten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 601—5. 16/4. Bologna. Inst. f. Pathologie und klin. Veterinärmedizin der Univ.) GRIMME.

J. Bergonié, *Illusorischer Schutz gegen die X-Strahlen bei früher geschädigten Ärzten. — Physikalische oder indirekte Anaphylaxie.* Feststellung von sehr starker

Überempfindlichkeit gegen X-Strahlen bei einem Arzte, der früher an schwerer Radiodermatitis erkrankt war. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 613—14. 17/4. [10/4.*].) SPIEGEL.

Charles Richet, *Bemerkungen über die indirekte Anaphylaxie, gelegentlich der Mitteilung von Herrn Bergonié.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Beobachtung von BERGONIÉ paßt, wie auch dieser hervorhob, ganz in das Bild der klassischen Anaphylaxie. Der einzige Unterschied ist, daß die sonst direkt einverleibte Substanz A, die zur B. der toxogenen Substanz B im Organismus Anlaß gibt, durch die Einw. der X-Strahlen erst erzeugt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 614—15. 17/4. [10/4.*].) SPIEGEL.

H. Busquet, *Schnelle Immunisierung durch kleine Gaben von Natriumnucleinat oder Chaulmoograöl gegen die blutdruckherabsetzende Wirkung der starken Gaben dieser Substanzen.* Schnellimmunisisrung, die bisher nur mit komplizierten, chemisch schlecht definierten Substanzen beobachtet ist — die Literatur ist im Original angeführt —, wurde an Hunden mit den in der Überschrift genannten Substanzen erreicht, auch durch Mengen, die den sonst zu beobachtenden Einfluß auf den Blutdruck noch nicht zu entfalten vermögen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 654—56. 25/4. [17/4.*].) SPIEGEL.

Étienne Sergent, *Feldzug zur Erprobung der biologischen Methode gegen Schistocerca peregrina im Tale von La Haute Tafna, einer gemischten Gemeinde von Sebdou (Departement Oran). Bestehen einer autochthonen immunisierenden Epizootie. (Mai, Juni, Juli 1915.)* Mit dem *Coccobacillus acridiorum* D'HERELLES konnte bei den Heuschrecken der Gegend von Sebdou im Jahre 1915 keine tödliche Infektion hervorgerufen werden. In dieser Gegend wurde zunächst bei den Springern, dann auch bei den geflügelten Heuschrecken eine örtliche epidemische Krankheit festgestellt, hervorgerufen durch zwei verschiedene Erreger aus derselben Gruppe wie der Mikrobe d'Herelles. Es kann angenommen werden, daß durch diese einheimische Infektion, die für die Schrecken wenig gefährlich ist, eine Immunisierung gegen das fremde Virus stattgefunden hat. — Die Arbeit enthält ferner eine Anzahl Beobachtungen über den Heuschreckenzug u. Parasiten u. andere Feinde der Tiere. (Ann. Inst. Pasteur **30**. 209—24. Mai. Inst. Pasteur d'Algérie.) SPIEGEL.

M. Béguet, *Feldzug zur Erprobung der biologischen Methode gegen Schistocerca peregrina in Algerien vom Dezember 1914 bis Juli 1915 und im besonderen in der Gegend von Barika (Departement Constantine).* Es gelang, durch Ausstreuen von virulenten Kulturen des *Coccobacillus acridiorum* D'HERELLES auf die Felder eine Epizootie unter den Schrecken zu erzeugen, die unter den bekannten Erscheinungen, darunter besonders reichlichen, den Coccobacillus enthaltenden Entleerungen, viele Tiere tötete, im Laboratorium sämtliche. Die Tiere sind in sämtlichen Entwicklungsstadien für die Infektion empfänglich, am geeignetsten ist die Zeit, in der sie am meisten fressen, da nur die frisch aufgebrachte Kultur wirkt. Wenn ein Schwarm einmal infiziert ist, pflanzt sich die Infektion von Tier zu Tier durch Kannibalismus fort und dauert so lange, als die Tiere genügend nahe beieinander sind, daß jedes erkrankte sofort von den Nachbarn gefressen wird. Die Verwüstung der Felder findet aber auch seitens der infizierten Schwärme statt. Das Verf. bewirkt also nur eine langsame Einschränkung der Schäden. (Ann. Inst. Pasteur **30**. 225—42. Mai. Inst. Pasteur d'Algérie.) SPIEGEL.

E. J. Marzinowsky, *Verschiedene Arten des Malariaparasiten.* Vf. ist zu der Überzeugung gelangt, daß mehrere Arten und Varietäten des Parasiten bestehen,

die gleichzeitig bei demselben Kranken vorkommen können, wenn auch zufolge des Kampfes ums Dasein einige von ihnen so zurückgedrängt werden, daß das Blutbild im gegebenen Augenblick meist nur die vorherrschende Art erkennen läßt. Besonders geeignet für derartige Forschung ist das tropische Fieber. In einem Falle wurde im Blute von einem daran erkrankten Kinde neben Plasmodium praecox eine, wie die Tafeln erweisen, sowohl in den Ring-, wie in den Spaltungsformen davon verschiedene, auch mit den sonst beschriebenen nicht übereinstimmende Art gefunden, die als *Plasmodium caucasicum* bezeichnet wird. Die Ringform ist kleiner, reicher an Chromatin, und der Kern springt zur Hälfte über den Kreis des Ringes hinaus. — Bei einem Kranken in komatösem Zustande wurden Formen gefunden, die mehr an ein Piroplasma, als an ein Plasmodium erinnern. Es bleibt noch unentschieden, ob hier Formen des gewöhnlichen Parasiten, die sonst nur in Knochenmark, Milz und anderen Tiefenorganen gefunden werden, in die periphere Blutbahn gelangt sind, oder ob, was Vf. für wahrscheinlicher hält, eine weitere neue Art vorliegt. (Ann. Inst. Pasteur **30**. 243—48. Mai.) SPIEGEL.

A. I. Fedorovitch, *Bei einem Falle von chronischem Fieber gefundene Blutparasiten.* Bei Bekämpfung des Sumpffiebers im Ufergebiet des Schwarzen Meeres wurde bei einem Kinde, das außer vergrößerter Milz und leichter Vergrößerung der Leber keine Organveränderung erkennen ließ, in peripherem Blute ein Parasit gefunden, der einem von CASTELLANI im Blute eines Singhalesen aufgefundenen ähnelt. Der Entwicklungsgang konnte nicht aufgeklärt werden, auch war der Parasit im Blut, das 1 Monat später durch Punktion der Milz gewonnen wurde, nicht aufzufinden. Beschreibung und Abbildungen des Parasiten sind im Original nachzusehen. (Ann. Inst. Pasteur **30**. 249—50. Mai.) SPIEGEL.

P. Lecène und **A. Frouin**, *Neue Untersuchungen zum Beweise der Existenz von latentem Mikrobismus in den vernarbten Kriegswunden.* Die alte Ansicht von VERNEUIL wird bestätigt. Von den Geschossen, die aus 24 völlig vernarbten und seit Monaten kein Zeichen von Entzündungsvorgängen aufweisenden Wunden unter allen aseptischen Kautelen entfernt wurden, bewirkten 3 in Nährbrühe kein Wachstum, 17 mehr oder minder reichliches von Kokken und Bacillen. In 4 Fällen konnten Geschoß und faserige Kapsel zugleich entfernt werden; hier blieben die Geschosse steril, während Verreibungen der Gerinnsel, die die Innenwand der Kapsel auskleideten, Kulturen entstehen ließen. — Für den Chirurgen ergeben sich daraus die Schlüsse, daß, wo es angeht, die Geschosse zu entfernen und wenigstens kurzdauernde Drainagen vorzunehmen, nach Möglichkeit auch die die Geschosse umgebenden Kapseln mitzuentfernen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 722—24. 8/5. [1/6.*].) SPIEGEL.

P. Lecène und **A. Frouin**, *Experimentelle Untersuchungen über den Mechanismus der Einkapselung von Fremdkörpern und des latenten Mikrobismus.* (Vgl. vorst. Ref.) Von Projektilen, die monatelang nach der völligen Vernarbung der Wunden entfernt wurden, erwiesen sich drei (Gewehrkugeln) steril, alle übrigen (Granat- oder Handgranatsplitter u. Shrapnellgeschosse) mikrobenhaltig. Die direkte Unters. von Abstrichen von der Oberfläche der Geschoßkörper oder aus dem Innern der sie umgebenden faserigen Kapsel zeigte dann eine einförmige Mikroflora, isolierte Kokken oder Diplokokken, die Aussaat auf Nährböden lieferte aber verschiedene Arten, Staphylo- und Streptokokken und meist fakultativ anaerobe Bacillen. Dabei trat deutliches Wachstum allgemein erst nach 3—4 Tagen ein, die vegetative Kraft ist also erheblich geschwächt. Ihre Unschädlichkeit im Körper erklärt sich aber nicht nur hieraus, sondern vor allem wohl daraus, daß das ausfließende Blut

bei der Gerinnung den Fremdkörper nebst Mikroben einschloß, und dadurch für die B. einer festen Bindegewebskapsel Zeit ließ. Dies wird bestätigt durch die analoge Erscheinung nach Einführung von Kulturen in beiderseits abgebundene Venenabschnitte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 798—800. 22/5. [15/5.*].) SPIEGEL.

V. Babeş, *Die meningitische Hämorrhagie und die hämorrhagischen Flecken beim Rückfallfieber.* Bei einer im Gefolge des Krieges aufgetretenen Epidemie traten auch Hämorrhagien und meningitische Symptome auf, die zu Verwechslung einerseits mit *Flecktyphus*, andererseits mit Meningitis cerebrospinalis führen könnten. Die Ggw. von Spirochaeten im Blute ermöglicht neben der Besonderheit der Fiebererscheinungen die Entscheidung. (Bull. de l'Acad. Roum. **5**. 37—39. 21/6.) SPIEGEL.

Kurt Ochsenius, *Über Keuchhustenbehandlung.* Vf. empfiehlt für die Bekämpfung des Keuchhustens Einpinselungen mit 2%ig. Höllensteinlsg. u. Einträufeln einer Silberlsg. (Argent. proteinic. 0,1; Argent. colloidal. 0,1; Aqu. dest. ad 10,0) in die Nase. (Münch. med. Wchschr. **63**. 931—32. 27/6. Chemnitz.) BORINSKI.

Henkel, *Die amtsärztliche Bekämpfung übertragbarer Krankheiten. Bekämpfung des Ungeziefers.* Gedrängte Anweisungen zur Bekämpfung von Fliegen, Mücken, Schwaben, Motten, Wanzen, Flöhen, Krätze, Läusen, Mäusen u. Ratten. (Münch. med. Wchschr. **63**. 934—35. 27/6. München.) BORINSKI.

Max Rosenberg, *Über Hyperkreatinämie der Nephritiker und ihre prognostische Bedeutung.* Vf. empfiehlt, im Blute von Nephritikern neben der Harnstoff- und Indicanbest. eine Kreatininbest. auszuführen. Die Kreatininretention geht der des Harnstoffs und Indicans im allgemeinen parallel, zeigt aber im einzelnen doch ein abweichendes Verhalten. Bei akuter Azotämie steigt erst der Harnstoff, dann das Kreatinin u. zuletzt das Indican an. Bei chronischer Azotämie läßt sich der Blutharnstoff meist leichter diätetisch beeinflussen als das Indican u. Kreatinin. Relativ hoher Harnstoffgehalt des Blutes bei relativ niedrigem Kreatiningehalt gibt im allgemeinen bei chronischen Fällen eine bessere Prognose als das umgekehrte Verhalten. Die Kreatininbest. im Blute erfolgte nach dem Prinzip der FOLINschen Methode. Das Verf. wird beschrieben. (Münch. med. Wchschr. **63**. 928—31. 27/6. Charlottenburg-Westend. I. innere Abt. d. städt. Krankenhauses.) BORINSKI.

Dalimier und **Lévy-Franckel**, *Das 102 von Danysz bei der Behandlung der bösartigen oder schweren Syphilis.* Die Erfahrungen von RENAULT, FOURNIER und GUÉNOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 685; C. **1916**. I. 434) über die gute Wrkg. des auch als *Luargol* bezeichneten Arsenantimonsilberpräparats 102 von DANYSZ werden auch für besonders schwere Fälle von Syphilis bestätigt. Es wurden ferner damit 8 Fälle von nichtsyphilitischer Psoriasis behandelt, 5 mit völligem Erfolge. Die Erfolge wurden mit verhältnismäßig geringen Mengen erreicht, und es wurden dabei nicht einmal die von den oben genannten beobachteten leichten Rkk. bei den Kranken festgestellt. Gegenindikationen gegen das Mittel scheinen nur in sehr geringer Zahl zu bestehen. In 2 Fällen bestehende Albuminurie verschwand nach den ersten 2 oder 3 Injektionen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 440—43. 20/3.) SPIEGEL.

Th. Baer, *Über Versuche mit dem neuen Antigonorrhoicum „Choleval".* Das Präparat ist leicht anwendbar, völlig reizlos, ll. u. haltbar. Seine gute Wirksamkeit wird gerühmt. (Münch. med. Wchschr. **63**. 954—56. 27/6. Mainkur. Reservelazarett.) BORINSKI.

E. O. Burchard, *Praktische Erfahrungen mit Candiolin.* (Vgl. IMPENS, S. 159.) Candiolin wurde im allgemeinen gut vertragen, führte eine deutliche Besserung des Kräftezustandes und in mehreren Fällen nachweisliche Gewichtszunahme herbei. (Dtsch. med. Wchschr. **42**. 788—89. 29/6. Berlin.) BORINSKI.

Rudolf Hess und **Richard Seyderhelm**, *Eine bisher unbekannte physiologische Leukozytose des Säuglings.* Durch das Schreien entsteht bei dem normalen Säugling eine absolute Vermehrung der Lymphocyten (bis zu 8000). Die Zahl der Neutrophilen bleibt dabei unverändert. Die Lymphocytensteigerung entsteht innerhalb weniger Minuten und ist meist nach 30 Min. Ruhe wieder abgeklungen. Sie kann mehrmals an einem Tage wieder auftreten. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich bei der Schreilymphocytose um eine Ausschwemmung der Lymphocyten aus zentralen Depots durch den mechanischen Einfluß des Schreiens. (Münch. med. Wchschr. **63**. 926—28. 27/7. Straßburg i. E. Kinderklinik (Prof. SALGE) und med. Klinik d. Univ.) BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

James Burmann, *Stabilisierung von Arzneilösungen.* Die Stabilisierung nach Dr. JAMES BURMANN wird dadurch bewirkt, daß die mit RINGER-LOCKEschem Serum bereiteten, isotonischen Lsgg. der Arzneimittel zuerst mit Hilfe einer Luftpumpe von Luft befreit und dann in Ggw. von chemisch reinem N unterhalb 0° durch Ultrafiltration durch Kollodiummembran sterilisiert werden. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **54**. 268—70. 18/5.) DÜSTERBEHN

Cesare Armodio Barbano, *Campher, Menthol und Myrrha zur Behandlung von Mund- und Rachenkrankheiten.* Vorschrift zur Herst. eines als Gurgel- und Inhalationsmittel zu verwendenden Heilmittels der 3 Komponenten. (Giorn. Farm. Chim. **65**. 95—96. März. Saluzzo. Militärhospital.) GRIMME.

Cesare Armodio Barbano, *Hypophosphithaltiger Chinaeisenelixir.* Vorschrift zur Herst. eines hochwertigen, gut haltbaren Präparats. (Giorn. Farm. Chim. **65**. 125—30. April. [März]. Saluzzo. Militärhospital.) GRIMME.

C. Mannich, *Girna.* Das von der Stettiner Handelsgesellschaft m. b. H. in Stettin vertriebene Mittel gegen Gicht, Ischias, Rheumatismus etc. enthält 5% A., gegen 37% Rohrzucker, eine geringe Menge eines Bitterstoffes, sowie etwas grünen Teerfarbstoff. Die Deklaration ist insofern falsch, als Rhabarber in nachweisbaren Mengen nicht verwendet worden ist. (Apoth.-Ztg. **31**. 230. 17/5. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich, *Togal. — Vanazonliquor. Togal*, ein Präparat des Kontor Pharmacia München, enthält die angegebenen Bestandteile, nämlich Acetylsalicylsäure, Chinin, sowie Mg- und Li-Verbb. Die frühere Analyse von MAX WINCKEL — 64,3% Acetylsalicylsäure, 4,06% Chinintannat, 12,6% Lithiumsalicylat, 6,6% Stärke und 1,84% W., sowie als Hauptbestandteile der Asche Mg-Verbb. u. Bolus — gibt die quantitative Zus. im wesentlichen richtig wieder. — Der *Vanazonliquor* der Firma H. FINZELBERG Nachf., Chemische Werke in Andernach a. Rh. enthält 38% $NaClO_3$, sowie ein vanadinsaures Salz in einer Verdünnung von etwa 1 : 1500. (Apoth.-Ztg. **31**. 290. 21/6. 298. 24/6. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ. DÜSTERBEHN.

Alther, *Glycerit?* Das Glycerinersatzmittel Glycerit der Firma WESTRUM & Co. in Zürich (3,95 Fr. pro kg) ist ein mit 10% Glycerin versetzter Pflanzenschleim. Ein dem Glycerit sehr ähnliches Prod. erhält man durch Mischen eines 5%ig. Quitten- oder Carrageenschleimes mit 10% Glycerin und etwas Borsäure, letztere als Konservierungsmittel. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **54**. 225—26. 27/4.) DÜSTERBEHN.

D. Schenk, *Über Äther pro narcosi.* Vf. bestätigt die Beobachtungen von HERZOG (Apoth.-Ztg. **29**. 68; C. **1914**. I. 806) u. schlägt vor, bei einem negativen Ausfall der KOH-Probe des Arzneibuches die Probe zu wiederholen, nachdem der Ä. auf $^2/_3$ oder die Hälfte seines ursprünglichen Volumens eingedunstet worden ist. (Apoth.-Ztg. **31**. 290—91. 21/6.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

H. Le Chatelier und **F. Bogitch**, *Über die Bestimmung des Kohlenstoffs nach der Methode von Eggertz.* Eine systematische Nachprüfung der Methode in bezug auf die Abhängigkeit derselben von der gewählten Arbeitsweise hatte folgendes Ergebnis: Die SS. von der D. 1,18—1,15 bewirken die schnellste Lsg. des Metalles, die SS. von der D. 1,30—1,25 eignen sich mehr zur raschen Lsg. der Kohlenstoffverbb. Eine Kochdauer von 5 Min. ist zu empfehlen. Am besten löst man das Metall durch eine verd. S. und setzt dann eine konzentriertere S. hinzu, um die Lsg., der Kohlenstoffverbb. zu bewirken. Hieraus ergibt sich folgende Arbeitsweise. — Man übergießt den Stahl in Form ziemlich feiner Dreh- oder Feilspäne in einem konischen 250 ccm-Kolben mit verd. HNO_3, D. 1,16 (auf 1 g Fe 20 ccm Säure), erhitzt rasch, so daß der Kp. in einer Minute erreicht ist, erhält die Fl. eine weitere Minute auf dieser Temp., setzt 30 ccm sd. HNO_3, D. 1,33, hinzu und erhitzt eine weitere Minute zum Sieden. Man kühlt die Fl. durch Eintauchen des Kolbens in ein großes, mit k. W. gefülltes Gefäß ab, was in einer Minute erreicht ist, und vergleicht die Färbung mit Typlsgg. von bekannter Zus. oder entsprechenden Caramellsgg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 709—14. [18/5.*].) DÜSTERB.

H. Le Chatelier und **F. Bogitch**, *Über Bestimmung des Kohlenstoffs durch die Methode von Eggertz.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Ergebnisse der Methode hängen ferner von der Natur und Menge der verschiedenen Beimengungen, sowie von der Struktur des Fe als Folge der vorausgegangenen thermischen Behandlung des Metalles ab. — Kohlenstoffgehalt. Der Kohlenstoffgehalt ist bei Anwendung der l. c. beschriebenen Arbeitsweise ohne Einfluß auf das Ergebnis der Best. Die Beobachtung von DESHAYES, wonach die Färbung der Reaktionsfl. nicht proportional dem Kohlenstoffgehalt zunimmt, dürfte teils auf den Einfluß des Mn zurückzuführen sein, teils durch die von der früheren Arbeitsweise vorgeschriebene längere Einw. bei 80° zu erklären sein, durch welche bei weichen Stahlen grünliche, schwer vergleichbare Farbentöne erzeugt werden, während bei sehr harten Stahlen keine völlige Lsg. stattfindet. — Ggw. von Mn. Nach den Beobachtungen der Vff. erniedrigt die Ggw. von Mn in allen Fällen den scheinbaren Kohlenstoffgehalt. Bei Stahlen, welche nicht mehr als 1% Mn enthalten, ist der Einfluß des Mn auf die Kohlenstoffbest. ziemlich gering. — Ggw. von Ni. Durch Ni wird der scheinbare Kohlenstoffgehalt in noch bedeutenderem Maße erniedrigt als durch Mn. Ein Stahl mit 1% Ni und 0,41% C lieferte bei der Best. nach EGGERTZ nur einen Kohlenstoffgehalt von 0,32%. Stahle mit höherem Ni-Gehalt eignen sich für die Best. nach EGGERTZ nicht. — Ggw. von Si. Während der geringe Si-Gehalt der gewöhnlichen Stahle die Best. nach EGGERTZ nicht stört, liefern

Si-reichere Stahle eine grüne, schwach gefärbte Lsg., die sich nicht für die colorimetrische Best. eignet. — Einfluß der thermischen Behandlung. Änderungen in der Abkühlungsgeschwindigkeit beeinflussen sowohl die durch den Kohlenstoffgehalt bedingte Färbung der Reaktionsfl., als auch die Härte des Metalles in beträchtlichem Maße. Dieser Einfluß ist um so stärker, je höher der Mn-Gehalt des Stahles ist. Der scheinbare Kohlenstoffgehalt kann auf diese Weise um ein Drittel verkleinert werden. Es ist notwendig, mit langsam abgekühlten Stahlproben zu arbeiten und als Vergleichsobjekte Metalle zu wählen, welche den gleichen Mn-Gehalt wie der zu prüfende Stahl aufweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 731—35. [15/5.*].) DÜSTERBEHN.

Artur Fornet, *Über den richtigen Wassergehalt einer Substanz, seine analytisch einwandfreie Bestimmung und die Beschleunigung derselben.* Die verschiedenen Verff. der Best. des Wassergehaltes, besonders in Getreide, liefern verschiedene Werte, je nach der eingehaltenen Trockentemp. und der Ausführungsart. Die Gewichtskonstanz ist kein Maßstab dafür, daß alles W. ausgetrieben wurde. Dies kann nur festgestellt werden, wenn man eine Temp. wählt, die den Kp. des W. nur wenig überschreitet (etwa 103°), wenn man die Einw. der Luft ausscheidet, solange nicht feststeht, daß sie die Substanz nicht zers., u. wenn das freigemachte W. auch wirklich entfernt wird. Vf. verfährt daher so, daß er die Substanz, z. B. Mehl, in ein U-Rohr einfüllt, dieses in einem NaCl-Bade auf 103° erwärmt und während der ganzen Trocknungszeit (bis zur Gewichtskonstanz) einen Strom gereinigte CO_2 oder H hindurchleitet. Für Massenbestst. ist dieses Verf. ungeeignet, dagegen kann jedes andere Verf. gewählt werden, das mit jenem übereinstimmende Werte gibt, z. B. für Getreidemehl Trocknen im Luftrockenschrank bei 125° in Wägegläschen während 16 Stdn. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31** 329—32. 1/6. [11/4.] Berlin. Vers.-Anst. f. Getreideverarbeitung.) RÜHLE.

Sydney A. Kay und **Susan H. Newlands**, *Die Bestimmung der Härte natürlicher Wässer und die Verwendung von Methylrot als Indicator.* Es werden Verff. besprochen, die Abänderungen der HEHNERschen Verff. und genauer, dabei aber nicht weniger schnell ausführbar als diese sind. Es wird empfohlen, stets vor der chemischen Unters. die elektrische Leitfähigkeit zu bestimmen, da dadurch bereits Anhaltepunkte für die Größe der Gesamthärte gewonnen werden können. Bei den meisten Trinkwässern ist die Leitfähigkeit angenähert proportional der Härte; bei 20° entsprechen ungefähr je 20 Einheiten jener je einem Grade dieser. Zur Best. der temporären (Bicarbonat-) Härte empfehlen Vff. *Methylrot* [$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 N : N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$] als Indicator. Man versetzt 100 ccm W. mit 2 ccm Methylrotlsg. (0,05 g im Liter 80%ig. A.) und titriert mit $^1/_{50}$-n. HCl bis zu leichter Rotfärbung; dann erhitzt man, erhält eine Minute im Kochen und fügt weitere S. zu bis die Rotfärbung durch Kochen nicht mehr vergeht. Man kann auch bei gewöhnlicher Temp. titrieren, muß aber dann die CO_2 durch einen Luftstrom vertreiben. Jeder auf 100 ccm W. verbrauchte ccm S. entspricht 1 Tl. $CaCO_3$ in 100 000 Tln. W. oder 1° Härte. Etwaiger Gehalt an Na_2CO_3 erfordert eine Korrektur (s. u.). Zur Best. der permanenten Härte dampft man 100 ccm W. mit 10 ccm $^1/_{25}$-n. K_2CO_3 (übersteigt die permanente Härte 15°, so ist davon mehr erforderlich) zur Trockne. Den Rückstand erwärmt man mit 10 ccm 20%ig. A. filtriert und wäscht Rückstand u. Filter mit 90%ig. A., in dem $CaCO_3$ u. MgCO praktisch unl. sind, sorgfältig aus. Das Filtrat wird mit $^1/_{50}$-n. HCl u. Methylrot titriert. Enthält das W. Na_2CO_3, so kann es keine permanente Härte besitzen und man wird mehr Alkali finden, als man zugesetzt hatte. Der Überschuß entspricht dem Gehalt an Na_2CO_3; er muß von der „Alkalität" des W. abgezogen

verden, um die tatsächliche Bicarbonathärte festzustellen. Um die Gesamthärte u finden, kann man noch den Carbonatnd. von der Best. der permanenten Härte n $^1/_{10}$-n. HCl lösen und den Überschuß mit $^1/_{50}$-n. Barytlsg. zurücktitrieren (vgl. achf. Ref.). (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 445—47. 29/4. [15/3.*] Edinburg. Univ.) RÜHLE.

Sydney A. Kay und **Susan H. Newlands**, *Bestimmung von Calcium und Magnesium in natürlichen Wässern.* Es wird ein maßanalytisches Verf. beschrieben, zu dem nur die gleichen Maßfll. wie zur Best. der Gesamthärte erforderlich sind. Man dampft 100 ccm W. mit 10 ccm einer 2%ig. Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ (2 g des Salzes und 1 ccm konz. NH_3 auf 100 ccm gel.) zur Trockene. Den Rückstand behandelt man mit 15 ccm der gleichen $(NH_4)_2CO_3$-Lsg., in der $CaCO_3$ praktisch unl. ist, unter Erwärmen auf dem Wasserbade während etwa 2 Min., filtriert möglichst unter Dekantieren u. wiederholt das Ausziehen zweimal. Den noch verbliebenen Rückstand wäscht man dann noch mit 90%ig. A. sorgfältig alkalifrei, löst ihn in $^1/_{10}$-n. HCl u. titriert den Überschuß mit $^1/_{50}$-n. Barytlsg. zurück (vgl. vorsteh. Ref.). (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 447—49. 29/4. [15/3.*] Edinburg. Univ.) RÜHLE.

A. Heiduschka, *Über die direkte Bestimmung des Chlors im Harn nach der modifizierten Volhardschen Arbeitsweise.* Vf. empfiehlt auf Grund wiederholt gemachter Erfahrungen dringend, den Harn vor der Titration in allen Fällen eiweißfrei zu machen. (Apoth.-Ztg. **31**. 279. 14/6. Würzburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

W. Tönius, *Herstellung der Diphenylaminschwefelsäure nach Tillmans.* Man kann dazu auch die gewöhnliche reine H_2SO_4, die meist noch Spuren von HNO_3 enthält, verwenden; man braucht nur das fertige Reagens auf etwa 110° bis zum Verschwinden der blauen Färbung zu erhitzen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 322. 15/5. [5/5.] Braunschweig. Nahrungsmittelunters.-Stelle an d. Techn. Hochschule.) RÜHLE.

Desider Acél, *Nachweis und quantitative Bestimmung der Nitrate und Nitrite in Fleisch- und Wurstwaren.* Das früher von v. LIEBERMANN u. ACÉL (Hygien. Rdsch. **25**. 805; C. **1916**. I. 266) angegebene Verf. kann auch bei Fleischwaren mit Erfolg angewendet werden; es erfordert wenig Zeit und gibt für hygienische Zwecke genügend genaue Werte. Es werden 5 g gut gemischtes, gemahlenes Fleisch mit 200 ccm W. aufgekocht und filtriert. Ist das Filtrat nicht völlig klar und farblos, kann es durch Schütteln mit etwas gebrannter MgO u. Filtrieren klar und farblos gemacht werden. 5 ccm des abgekühlten Filtrates verd. man mit 5 ccm W., fügt 0,25 ccm konz. Essigsäure hinzu und 0,5 ccm des Reagenses und läßt 15 Minuten bei 20—25° stehen. Dann vergleicht man eine etwa entstandene Färbung der Lsg. mit der Fuchsinskala. (Best. des Nitrits.) Zur Best. des Nitrats fügt man, wenn kein Nitrit zugegen war, zu der farblos gebliebenen Lsg. etwa 2,5 g Zinkpulver, Zincum raspatum, läßt 15 Min. stehen und vergleicht eine etwa entstandene Färbung mit der Skala. Bei Ggw. von Nitrit gibt man im Zwecke der Zers. der Nitrite zu 20 ccm des klaren Filtrates etwa 0,5 g Carbonid u. 1 ccm konz. Essigsäure, kocht 5 Min. lang, kühlt ab u. füllt wieder auf 0 ccm auf; 5 ccm dieser Lsg. verd. man mit 5 ccm Wasser, etwa 0,5 ccm des Reagenses und 2,5 g Zinkpulver u. verfährt weiter wie zuvor angegeben. Stärke, NaCl, Formaldehyd, Borsäure, Salicylsäure, Zucker, Holzessig und Wacholderöl stören nicht; bei Ggw. von Sulfiten muß die SO_2 zuvor mit Ag-Acetat entfernt werden. Beim Räuchern entsteht etwas Nitrit, das in die Fleischwaren gelangen kann, doch ist diese Menge so gering, daß sie die Best. der Nitrite und Nitrate nicht stört. Salpeter wird im Fleische, sogar im Eisschranke bei 8—10°, zu K-

Nitrit reduziert. Bei einem Gehalte von $^1/_2$% wurden in 4 Tagen 50% der vorhandenen Menge Salpeter in Nitrit übergeführt. Es scheint, daß das — nach Zusatz des Salpeters in gebräuchlicher Menge — stattfindende Reifen des Fleisches genügt, um den zugesetzten KNO_3 vollständig in Nitrit zu verwandeln. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 332—41. 1/6. [13/4.] Budapest. Hyg. Inst. d. Univ. [Direktor L. v. LIEBERMANN].) RÜHLE.

J. Tillmans und **Wilma Schneehagen**, *Erfahrungen mit der quantitativen Bestimmung der Salpetersäure in der Milch bei der praktischen Milchkontrolle.* Es wird über die Erfahrungen mit dem von TILLMANS (Ztschr. f. Unters. Nahrungs.- u. Genußmittel **22**. 401; C. **1911**. II. 1709) angegebenen u. seit mehr als 3 Jahren praktisch angewandten Verf. berichtet. Das Verf. bietet für den Nachweis von Milchwässerungen sehr erhebliche Vorteile, was an einigen Beispielen aus der Praxis dargetan wird. Die quantitative Best. der HNO_3 in der Milch in Verbindung mit der Nitratbest. in dem in Frage kommenden W. bietet eine wertvolle Ergänzung und Bestätigung der Stallprobe und die Möglichkeit des Nachweises kleiner Wasserzusätze, die erheblich unter 5% liegen, u. der Feststellung, welches W. für die Wässerung verwendet worden ist in Fällen, in denen mehrere Personen als Fälscher in Frage kommen können. Es hat sich weiterhin ergeben, daß eine Verdunstung von W. aus Milchkannen und Seihtüchern nur dann zu Irrtümern über einen erfolgten Wasserzusatz Anlaß geben kann, wenn die gelieferten Milchmengen abnorm gering sind; wenn die betreffende Kuh bei jedesmaligem Melken wenigstens 2 l liefert, sind die durch Verdunstung entstehenden Fehler belanglos. Beim Gefrieren von Milch reichern sich die Nitrate, wie die übrigen gel. Stoffe, im fl. Anteile an; ein Verschwinden tritt nicht ein. Geringe Nitratmengen verschwinden in saurer Milch ziemlich schnell; nach dem Gerinnen sind im allgemeinen bis 20 mg HNO_3 im Liter nicht mehr vorhanden. Die Zers. größerer Mengen Salpeters dauert in ungekochter Milch gewöhnlich erheblich längere Zeit; es ist also durchaus zweckmäßig, auch geronnene Milch auf Nitrate zu prüfen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 341—51. 1/6. [11/5.] Frankfurt a. M. Nahrungsmittelunters.-Amt [Vorsteher: J. TILLMANS] d. städt. hyg. Univ.-Inst. [Direktor: M. NEISSER].) RÜHLE.

J. Clarens, *Trennung der gewöhnlichen Metalle, deren Sulfide in verdünnten Säuren unlöslich sind.* Man teilt diese Gruppe der Schwermetalle wie folgt in 3 Untergruppen: 1. Die neutralisierte Lsg. wird mit dem halben Volumen konz. HCl versetzt und mit H_2S behandelt (Cu, Hg, dreiwertiges As, Sb). — 2. Die Mutterlauge von 1. wird mit dem gleichen Volumen W. verd. und mit H_2S behandelt (Sn, Bi). — 3. Die Mutterlauge von 2. wird nahezu neutralisiert u. mit H_2S behandelt (Cd, Pb). — Der bei 1. erhaltene Nd. wird auf einem trockenen Filter gesammelt. Zur Aufnahme des Filtrats dient ein gleichfalls trockener Kolben. Man wäscht den Nd. zuerst mit verd. HCl (1 + 2), die mit H_2S gesättigt ist, darauf mit W. und behandelt ihn mit 10%ig. Kalilauge, wobei As_2S_3 und Sb_2S_3 und ziemlich beträchtliche Mengen von HgS in Lsg. gehen, während CuS u. HgS ungel. bleiben. Man fällt die gel. Sulfide mit HCl aus, löst den Nd. von neuem in Kalilauge und erhält so eine alkal. Lsg., welche nur noch Spuren von HgS enthält, die in der Folge nicht mehr stören. Das ungel. gebliebene HgS vereinigt man mit dem bei der Behandlung mit Kalilauge erhaltenen Rückstand. Die alkal. Lsg. wird mit HCl schwach angesäuert, in der Hitze mit H_2S behandelt und die Fl. abfiltriert. Man durchstößt das Filter, spült den Nd. mit möglichst wenig W. ab und versetzt den Brei mit $1^1/_2$ Vol. konz. HCl. In den Brei leitet man in der Hitze H_2S ein; ein bleibender gelber Nd. zeigt As an. Wenn die h. durch ein trockenes Filter

filtrierte Fl. auf Zusatz von H_2S-Wasser einen orangeroten Nd. gibt, so ist Sb zugegen. Der obige, in Kalilauge unl. Rückstand (CuS, HgS) wird mit h. W. gewaschen. Die Trennung kann z. B. durch h. verd. HNO_3 (1 + 1) erfolgen, wodurch das CuS gel. wird.

Die Mutterlauge von 1. wird erhitzt und mit H_2S behandelt, wobei sich bisweilen außer S noch gelbes As_2S_3 abscheidet. Man filtriert, erhitzt 2—3 Minuten zum Sieden, filtriert, wenn nötig, von neuem und verd. das Filtrat mit dem gleichen Vol. W. Um die Abscheidung des Sn zu erleichtern, empfiehlt es sich, die Fl. zu erhitzen u. dann erst unter Einstellen in k. W. mit H_2S zu behandeln. Ein Nd. zeigt Sn und Bi an. Man wäscht den Nd. mit verd. HCl (1 + 5), die zuvor mit H_2S gesättigt worden ist, und darauf mit W. und behandelt ihn mit schwach erwärmter, 10%ig. Kalilauge, wobei SnS_2 gel. wird, während Bi_2S_3 ungel. bleibt. Die alkal. Lsg. scheidet bei der Neutralisation durch HCl das SnS_2 wieder ab, welches in überschüssiger HCl l. ist, während etwa beigemengtes As_2S_3 ungelöst bleibt.

Die Mutterlauge von 2. wird 2—3 Min. zum Sieden erhitzt, dann durch NH_3 neutralisiert, mit einigen Tropfen HCl wieder angesäuert und in der Kälte mit H_2S behandelt. Ein gelber Nd. zeigt Cd an, ein dunkel gefärbter kann Cd u. Pb enthalten. Man wäscht den Nd. mit W. ab, behandelt ihn dann auf dem Filter mit h., verd. HNO_3 (1 + 5—6). PbS ist in dieser S. leichter l., als CdS, welches zum Schluß als gelber Körper auf dem Filter zurückbleibt. Man beendigt die Auflösung des CdS durch Zusatz einiger Tropfen konz. HNO_3 zum Lösungsmittel, kocht die Lsg. einige Minuten zur Entfernung des H_2S, neutralisiert mit Sodalsg. unter Zusatz von etwas KCN-Lsg. und filtriert. Das Pb bleibt als Bleicarbonat auf dem Filter, während das Cd sich im Filtrat befindet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 154—58. Mai.) DÜSTERBEHN.

Rapp, *Prüfung und Untersuchung von Bolus (Argilla) alba.* Es wird vom Vf. auf die Notwendigkeit hingewiesen, den weißen Ton u. Talk auf ihre Adsorptionsfähigkeit, den Ton außerdem auf seine Wasseraufsaugefähigkeit hin zu prüfen. Von einem guten Ton sollen 2,5—5 g genügen, um 100 ccm einer 0,1%ig. Methylenblaulsg. innerhalb einer Minute zu entfärben. Bei stärkerem oder längerem Erhitzen, bezw. Glühen nimmt die Adsorptionskraft des Tons bedeutend ab; eine Wiederherstellung der ursprünglichen Adsorptionskraft durch Zusatz eines Schutzkolloids gelang bisher nicht. Bei der Prüfung des Talks ist eine 0,01%ige Methylenblaulsg. zu verwenden. Zur Prüfung der Wasseraufsaugefähigkeit bringt man 100 g des Tons in ein weithalsiges Glasstöpselglas, sticht mit Hilfe eines Korkbohrers aus einer rohen Kartoffel ein zylinderförmiges Stück aus und pudert dasselbe mit Ton ein, so daß es 10 g wiegt. Hierauf bringt man das so vorbereitete Stück Kartoffel in die Mitte der erwähnten 100 g Ton. Nach 1, 2, 3 Tagen nimmt man das Kartoffelstück mit einer Pinzette heraus, klopft das überschüssig anhaftende Pulver gleichmäßig ab u. wägt. Der gefundene Gewichtsverlust gibt das Wasseraufsaugevermögen des Tons in Prozenten an. Auch das Wasseraufsaugevermögen des Tons wird durch starkes Erhitzen desselben verringert. Es scheint eine direkte Beziehung zwischen der Adsorptionskraft und dem Wasseraufsaugevermögen des Tons zu bestehen. (Pharmaz. Ztg. **61**. 355—56. 31/5. München. Lab. d. Krankenhausapotheke l. d. I.) DÜSTERBEHN.

A. Edwards, *Die Bestimmung von Benzol und Toluol in Handelsgemischen.* Sie geschieht durch Dest. nach YOUNG; der zwischen 80,2 u. 139° übergehende Teil wird in 4 Teile zerlegt (bis 85°, 85—96°, 96—110,7°, 110,7—125°, Rückstand), die beiden mittleren Teile werden nach JAMES (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 236;

C. **1916**. I. 1196) fraktioniert, der Kp. bestimmt — der verwendete App. wird an Hand einer Abbildung beschrieben — und die Zus. aus den beigegebenen Tafeln entnommen. Das Verf. wird angewendet auf Rohbenzol, rektifiziertes Bzl., Toluol und Solventnaphtha, auf Gaswaschfl. u. Teer, dessen Verarbeitung an Hand einer Abbildung näher besprochen wird. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 587—90. 31/5. [10/4.*].) RÜHLE.

H. Solereder, *Über den Nachweis von Früchten der gemeinen Bärentraube in einer Preißelbeermarmelade, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Samen von Arctostaphylos und Arctous.* In der Marmelade wurden etwa 10% der Steinfrüchte der gemeinen Bärentraube, Arctostaphylos Uva-ursi Spreng., nachgewiesen, deren äußere und anatomische Kennzeichen an Hand verschiedener Abbildungen besprochen werden. Im Anschluß daran werden auch kurz die Steinbeeren der alpinen Bärentraube, Arctous alpina Niedenzu, beschrieben. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 352—58. 1/6. [11/3.] Erlangen. Botan. Inst.) RÜHLE.

E. B. Holland, J. C. Reed und **J. B. Buckley jr.**, *Bestimmung der Stearinsäure in Butterfett.* Die Verss. wurden nach dem Verf. von HEHNER u. MITCHELL (The Analyst **21**. 316; C. **97**. I. 339; vergl. auch KREIS und HAFNER, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **6**. 22; C. **1903**. I. 540) ausgeführt, das auf der Voraussetzung beruht, daß beim Behandeln eines Fettsäuregemisches mit einem Lösungsmittel, das bei einer bestimmten Temp. mit der zu bestimmenden S. gesättigt ist, dieses beim Abkühlen auf diese Temp. die gesamte Menge der gesuchten S. auskrystallisieren läßt, vorausgesetzt, daß die anderen SS. die Löslichkeit nicht erhöhen. Als Lösungsmittel verwendeten Vff. A. von 95,25%. Die Ausführung der Verss. wird an Hand zweier Abbildungen des zum Auskrystallisieren bestimmten Kühlbottichs beschrieben. Es wurde derart verfahren, daß 0,5 g der geschmolzenen unl. SS. in einer geeigneten Flasche mit genau bei 30° abgemessenen 150 ccm der Stearinsäurelsg. (3 g in 1 l) versetzt, diese, gut verschlossen, bis zum Eintreten klarer Lsg. bei steigender Temp. geschüttelt und dann unmittelbar in Eiswasser zum Krystallisieren über Nacht gestellt wurde. Am nächsten Morgen wurde leicht geschüttelt und am Nachmittage soviel wie möglich von der überstehenden Fl. vom Nd. abgehebert. Der Nd. wurde in Ä. gel., dieser verdunstet und der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. Da von den Ndd. je nach ihrer Menge verschiedene Mengen der Lsg. zurückgehalten wurden, so wurden blinde Verss. mit den zu erwartenden Mengen Stearinsäure entsprechenden Mengen davon angesetzt und die dabei gefundenen, aus der Lsg. stammenden Mengen Stearinsäure in Abzug gebracht. Die Ergebnisse einiger Verss. sind:

Unl. Buttersäuren	Stearinsäure-	Nd.	Blinder Vers.	Stearinsäure
g	lsg. g in 150 ccm	g	g	%
0,5085	0,3960	0,2460	0,2114	6,80
0,4995	0,4050	0,3070	0,2200	17,42
0,5070	0,4440	0,3850	0,2733	22,03.

Der Gehalt der unl. Butterfettsäuren an *Stearinsäure* schwankte bei den verschiedenen Versuchsreihen (Mittelwerte) von 6,93 bis 22,33%, je nach Fütterung (wenig Fett enthaltendes Futter, Zusatz von Rindertalg oder Palmöl) und wahrscheinlich auch nach Individualität u. Lactationsperiode. Gleichzeitig mit Rindertalg und Palmöl angestellte Verss. ergaben einen Gehalt der unl. Fettsäuren an Stearinsäure bei ersterem von 30,57 und 31,40%, bei letzterem von 8,91%. (J. of Agric. Res. **6**. 101—13. 17/4. Massachusetts. Agric. Exp. Stat.) RÜHLE.

Konrad Amberger, *Ein einfaches Verfahren zum Nachweise von Talg und gehärteten Fetten in Butterfett.* Es beruht auf der Verschiedenheit der Löslichkeit der ätherschwerlöslichen Glyceride des Butterfettes u. der tristearinhaltigen Fette. Nach Bömer (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 353 und **26**. 559; C. **1909**. I. 1598 und **1914**. I. 299) enthält Talg 1—3% Tristearin und 4—5% β-Palmitodistearin; aus Butterfett hat Vf. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **26**. 65; C. **1913**. II. 891) nur etwa 0,088% β-Palmitodistearin (F. 62,9°) gewinnen können. Es hat sich ferner gezeigt, daß, wenn Butterfett (20 g) in Ä. (65 ccm) gel. wird, diese Lsg. stundenlang klar bleibt, daß aber bald Trübung und Fällung eintritt, wenn geringe Mengen Tristearin (0,03 g) und β-Palmitodistearin (0,1 g) zugefügt werden; es fallen dabei nicht nur die zugesetzten Stoffe aus, sondern auch, je nach der Zus. des Butterfettes, verschieden große, nicht unbeträchtliche Mengen der Glyceride des Milchfettes. Für die Ausführung des Verf. gibt Vf. auf Grund umfangreicher Vorarbeiten, die beschrieben werden, folgende Vorschrift an: Man wägt 31 g des 40—50° w. klaren Butterfettes in einem 100 ccm-Rundkolben ab, füllt mit Ä. bis zur Marke auf, mischt u. stellt in ein Wasserbad von 15°. Nach Ablauf von 1 und von 2 Stdn. schüttelt man kräftig um; hat sich kein nennenswerter Nd. gebildet, so enthält das Fett keinen oder nur eine geringe Menge, jedenfalls unter 12% Talg. Ist ein Nd. vorhanden, so saugt man ihn auf einer weitlochigen, mit Filtrierpapier bedeckten Filterplatte (Durchmesser 4—5 cm) ab u. wäscht mit 3—4 ccm Ä., der 20 Raum-% A. enthält, nach. Den Nd. kann man leicht vom Filter ablösen; man wägt ihn auf einem Uhrglase entweder lufttrocken oder nach dem Schmelzen u. Wiedererstarren. Ein Butterfett ist mit 15% und mehr Talg verfälscht, wenn der unter genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen erhaltene Nd. 0,4 g u. mehr wiegt. Der Nachweis gehärteter Fette in Butterfett kann nach vorstehendem Verf. nur dann erbracht werden, wenn Öle beigemischt sind, deren Härtung so weit fortgeschritten ist, daß sich ätherschwerl. Glyceride, insbesondere Tristearin, Oleodistearin und allfällig Palmitodistearin in solchen Mengen bilden konnten, daß Fällung eintreten kann. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 297—308. 15/5. [10/4.] Erlangen. Kgl. Unters.-Amt.) Rühle.

C. Harold Wright, *Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes fetter Öle in den Tropen.* Da die Best. bei 15,5° nur sehr schwierig und umständlich auszuführen ist, nimmt Vf. die Beststt. bei geeigneteren höheren Tempp. vor (W. von 15,5° = 1) u. rechnet die erhaltenen Werte auf DD. bei 15,5° um. Die Umrechnung wird allgemein durchgeführt. (Vgl. Vf., Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 513; C. **1907**. II. 747.) (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 457—58. 29/4. Fidschi.) Rühle.

R. Kobert, *Über den biologischen Nachweis und die Bewertung von Gerbstoffen. III.* Die früheren Unterss. (Collegium **1915**. 321; C. **1915**. II. 985) sind durch neue Verss. erweitert worden. Es sollte dadurch der Nachweis erbracht werden, daß sich die für die Messung der Stärke der Wrkg. wichtige „Filtergrenze" für alle Stoffe bestimmen läßt. Das Ergebnis der Verss. ist, daß dem Vf. in der Tat kein Stoff aufgestoßen ist, bei dem sich nach des Vfs. Verf. die Filtergrenze nicht hätte bestimmen lassen, sofern der Stoff überhaupt bemerkenswerte Mengen von Gerbstoff enthielt. Dazu ist zu bemerken, daß die unterste Grenze der Wirksamkeit von Gerbstoffen auf Blutserum oder Blutkörperchenaufschwemmungen grundsätzlich auf dreierlei Weise gesucht werden kann, u. daß die dabei gefundenen untersten Grenzen meist nicht zusammenfallen. Der erste Weg führt zur Augengrenze, also zur Feststellung mit dem Auge, bei welchem Gläschen die völlige Zusammenballung der Blutkörperchen deutlich wahrnehmbar ist; dies ist meist sicher erkennbar. Zur Filtergrenze führt die Filtration durch ein

nicht angefeuchtet zu benutzendes Filter Nr. 598 von SCHLEICHER & SCHÜLL (Durchmesser 7 cm); durch ein solches Filter gehen die roten Blutkörperchen hindurch, die Aggregate der durch Gerbstoff veränderten und klebrig gewordenen Blutkörperchen dagegen nicht. Als dritte Grenze sieht Vf. dasjenige Gläschen an, dessen Filtrat nicht mehr auf Gerbstoff mit $FeCl_3$ oder einem anderen Reagens reagiert (Reaktionsgrenze). Als ausschlaggebend sieht Vf. die „Filtergrenze" an; sie ist bei allen untersuchten Gerbstoffen festgestellt worden, und zwar für Hammelblutkörperchen bei Anwendung von 5 ccm Fl. und einem Tropfen gewaschener Körperchen, die an Menge den in 0,1 ccm Hammelblut enthaltenen entsprechen u. eine Oberfläche von 632,07 qcm besitzen. Werden 30 mg Rinde oder 3 mg Gerbstoff als Filtergrenze angenommen, so entsprechen 1 qcm Oberfläche 0,0047 mg Gerbstoff, u. 1 mg Gerbstoff genügt, um 210,7 qcm Oberfläche zu überziehen und zum Zusammenballen zu bringen. Es gibt aber Gerbstoffe, die noch wesentlich stärker wirken.

Vf. hat weiterhin festgestellt, daß die Stärke der adstringierenden Wrkg. bei Extrakten einzelner Drogen nicht dem Prozentgehalt der Droge an Gerbstoff entspricht, und schließt daraus, daß sein Verf. feine Veränderungen der Stärke der Gerbkraft, beruhend auf dem Übergang labiler, aber starkwirkender Gerbstoffe in stabilere, aber weniger wirksame, herauszufinden gestattet, während man mit dem üblichen Hautpulververf. nur die Menge des in einer Droge oder einem Extrakt vorhandenen Gerbstoffgemisches feststellen kann. Die Ausarbeitung des biologischen Verf. zu einem quantitativen Gerbstoffbestimmungsverf. sollen die angestellten Versuchsreihen zur Best. der Filtergrenze vorbereiten. Diese Reihen erstrecken sich auf Blätter, Blüten und Kräuter (19 Proben), Holzarten (11), Wurzeln (4), Früchte, Fruchtteile usw. (12), Rinden (5), Extrakte (28), verhältnismäßig reine organische Gerbstoffe (16), anorganische Gerbmittel (17). Wegen aller Einzelheiten der Erörterungen und Verss. muß das Original eingesehen werden. (Collegium **1916**. 164—74. 6/5. 213—25. 3/6. [8/4.] Rostock.) RÜHLE.

Václav Kubelka, *Das refraktometrische Äquivalent der Ligninextrakte.* (Vgl. Vf., Collegium **1914**. 150; C. **1914**. I. 1856.) Es ist bedeutend kleiner als das der Gerbstoffe und gibt somit ein Unterscheidungsmittel zwischen Lignin- und Sulfitcelluloseauszügen u. Gerbstoffen an die Hand. Es ist bei der offiziellen Gerbstoffbest. leicht zu ermitteln. Ein anderer Unterschied gegenüber den Gerbstoffen ist die hohe Refraktion der „entgerbten" Lsg., die bei den wahren Gerbstoffen von der des W. gewöhnlich nur wenig abweicht. (Collegium **1916**. 225—27. 3/6. [30/4.] Brünn. Böhm. techn. Hochschule.) RÜHLE.

Zucker und **Ruge**, *Zur Technik der Diazo- und Urochromogenreaktion.* Für die EHRLICHsche Diazoreaktion wird folgende Ausführungsform empfohlen: 10 ccm Lsg. I (Sulfanilsäure: 5,0 g; Salzsäure 1,19 : 50 g; dest. W. zu 1000 g) werden mit 4 Tropfen Lsg. II ($NaNO_2$ 0,5 g; dest. W. zu 100 g) gemischt, 10 ccm Harn hinzugegeben, dann 3 ccm Salmiakgeist (25%) hinzugefügt u. durchgeschüttelt. Eine rosarote Färbung des Schaumes zeigt eine positive Rk. an. — Zur Ausführung der Urochromogenreaktion verdünnt man 10 ccm klaren Harn bis derselbe farblos ist. Den verd. Harn verteilt man in 2 Reagensgläser von gleicher Weite u. Glasstärke, gibt 5 Tropfen einer $KMnO_4$-Lsg. 1 : 1000 in das eine der Gläser, schüttelt um, läßt eine halbe bis eine Minute stehen u. vergleicht bei Tageslicht die Färbungen der beiden Gläser. Deutliche kanariengelbe Färbung des mit $KMnO_4$ versetzten Harnes bedeutet eine positive Rk. Rosafärbung zeigt, daß der Harn zu stark verd. wurde. Färbt er sich zuerst gelb, entfärbt sich aber nach einer Minute, so ist

die Rk. negativ. Bei positiver Rk. wird die Gelbfärbung immer intensiver. (Münch. med. Wchschr. **63**. 918. 20/6.) BORINSKI.

Walter Halle und **Ernst Pribram**, *Mikrobakteriologische Differenzialdiagnose im hohlen Objektträger.* Die Methode beruht auf folgendem Prinzip: In die Höhlung des Objektträgers werden einige Tropfen der mit einem Indicator (Lackmus, Kongorot usw.) beschickten Nährlsg. gebracht, mit einer Öse eine kleine Menge des gut pulverisierten, sterilen Kohlenhydrats in Substanz zugesetzt, mit dem zu untersuchenden Bakterium beimpft und das Deckgläschen aufgesetzt. Unter luftdichtem Vaselineabschluß wird der Objektträger in den Brutschrank gebracht. Nach einigen Stunden wachsen die Bakterien und zeigen gleichzeitig ihre fermentativen Eigenschaften (Säurebildung, Gasbildung). Die Untersuchungstechnik wird beschrieben. Die Vorzüge der Methode liegen in der Einschränkung des Nährbodenverbrauchs, der Verwendungsmöglichkeit kleiner Brutschränke für ein sehr großes Material, sowie in einer bedeutenden Abkürzung der Beobachtungsdauer. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 740—42. 15/6. Wien. K. K. serotherap. Inst.) BORINSKI.

E. Klose, *Über die Verwendung von Mischtuberkulin zur cutanen Tuberkulinprobe.* Vf. hat schon früher darauf hingewiesen, daß die PIRQUETsche Rk. nur dann allen Möglichkeiten gerecht wird, wenn sie gleichzeitig mit Alttuberkulin und mit Perlsuchttuberkulin angestellt wird. Um die Doppelimpfung zu vermeiden, empfiehlt Vf., ein Mischtuberkulin aus gleichen Teilen Alttuberkulin und Perlsuchttuberkulin für die Cutanprobe anzuwenden. (Münch. med. Wchschr. **63**. 933—34. 27/6. Greifswald. Kgl. Univ. Kinderklinik.) BORINSKI.

Ernst Levin, *Zum Nachweis der Spirochaete pallida nach der Fontanaschen Versilberungsmethode.* (Vgl. HAGE, S. 79.) Vf. bestätigt die Zuverlässigkeit und Bequemlichkeit der Methode. (Münch. med. Wchschr. **63**. 953. 27/6. Berlin.) BORINSKI.

W. Unverricht, *Ein Beitrag zur klinischen Bedeutung der Dimethylamidobenzaldehydreaktion.* Vf. suchte festzustellen, welche klinische Bedeutung dem positiven Ausfall der Urobilinogenprobe mittels der Dimethylamidobenzaldehydreaktion zukommt. Er gelangt zu dem Ergebnis, daß eine Leberschädigung durch Toxin (Tuberkulose, Influenza, Darmfäulnis) allein die Urobilinogenausscheidung meist nicht bedingt. Es muß vielmehr zu der Erkrankung der Leber noch eine gewisse Herzschwäche hinzukommen. (Münch. med. Wchschr. **63**. 895. 20/6. Davos. Waldsanatorium.) BORINSKI.

Anukul Chandra Sircar, *Ein quantitatives chemisches Verfahren zur Bestimmung des Betrages des Austrocknens von Teakholz.* Völlig getrocknetes Teakholz gibt bei der Dampfdest. nur einen krystallinischen, frisches vorwiegend einen öligen Körper ab, u. es gibt das Verhältnis beider Stoffe in teilweise getrocknetem Teakholze einen Maßstab für den Betrag des Austrocknens. Zur Best. der Menge beider Stoffe unterwirft man 100 g Holz (Sägespäne) der Dampfdest. und sammelt genau 1 l des Destillats. Dieses schüttelt man mit 100—125 ccm Ä. aus, verdunstet die äth. Lsg. bei gewöhnlicher Temp., wägt den Rückstand und zieht ihn mit 1,5 ccm Methylalkohol aus; dabei geht die ölige Substanz in Lsg., deren Gewicht nach dem Verdunsten des Methylalkohols bei gewöhnlicher Temp. bestimmt wird. Das Nachwaschen darf nur mit 1 oder 2 Tropfen Methylalkohol geschehen. Es wurden gefunden bei Teakholz aus dem Jahre:

	Gewicht des äth. Auszuges	Gewicht des methylalkoh. Auszuges
1901	0,0080 g	0,0022 g
1902	0,0148 g	0,0043 g
1907	0,0204 g	0,0078 g
1911	0,0232 g	0,0188 g
1912	0,0292 g	0,0204 g.

(Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 452—54. 29/4. [27/3.*].) RÜHLE.

Technische Chemie.

W. C. Mc C. Lewis, *Einige technische Anwendungen der Capillarität und der Elektrocapillarität in der chemischen Industrie.* Zusammenfassende Besprechung hierher gehöriger Fragen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 575—81. 31/5. [22/3.*] Liverpool. Univ. MUSPRATT Lab.) RÜHLE.

Ernst Hausheer, *Die Wichtigkeit der Stickstoffverbindungen in der Weltwirtschaft.* Vf. gibt einen kurzen Überblick über das Wesen des N u. die Verff. zur Darst. seiner Verbb. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **54**. 277—80. 25/5. 293—95. 1/6. Zürich.) DÜSTERBEHN.

Wilh. Kiby, *Bestimmung des Teilinhaltes liegender Kessel.* Formeln zur Best. des Teilinhaltes faßförmiger liegender Kessel (vgl. MEISZNER, S. 284). Chem.-Ztg. **40**. 540—41. 21/6.) JUNG.

K. W. Jötten, *Selbstbereitung von einwandfreiem Trinkwasser im Felde.* Für die Herst. eines keimfreien Trinkwassers in kürzester Zeit wird folgende Anweisung gegeben: 1 l des zu sterilisierenden W. ist mit einem Gemisch von 300 mg *Osmosil* (amorphe, reine, keimfreie Kieselsäure, die stark kolloidale Eigenschaften besitzt; Hersteller: Elektro-Osmose-Gesellschaft Berlin) und 200 mg Aluminiumsulfat zu versetzen u. ordentlich umzurühren. Nach 1—1½ Minuten ist durch ein Moltontuchfaltenfilter zu filtrieren, und dem Filtrat 50 mg Chlorkalk-Wesenberg (75%ig.) zuzusetzen und abermals tüchtig umzurühren. Nach weiteren 2 Min. wird das Cl durch Zusatz von 110 mg Natriumsulfit neutralisiert, und dann als Korrigens entweder 0,5 g Citronensäure + 10 g Zucker oder, wenn man eine typische Limonade haben will, 0,5 g Citronensäure + 10 g Elaeosaccharum Citri hinzugesetzt. Wird letzterer Zusatz gewählt, so tritt eine homogene Trübung ein. Eine Beschreibung für die feldmäßige Anwendung des Verf. wird angegeben. Dieses ist nur für die Verwendung im Bewegungskrieg und für wenige einzelne Leute gedacht. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **81**. 208—20. 14/6. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Hans Langer, *Beiträge zur Wasserdesinfektion mittels Chlorkalk.* Die Desinfektionswirkung des Chlorkalks hängt ab von der Konzentration des verfügbaren Cl. Sie hängt nicht ab von der Dauer der Einw. des freien Cl, d. h. die Verlängerung der zeitlichen Einw. bedeutet keine Herabsetzung der erforderlichen Grenzkonzentration. Der Reaktionsprozeß zwischen Chlorkalk und Bakterien verläuft für alle Bakterienarten schnell. Dieser Reaktionsprozeß ist nicht als Oxydation, sondern als Chlorresorption aufzufassen. Unabhängig hiervon ist die Abtötungsdauer nur von der Resistenz der Bakterien gegenüber der durch das Cl bewirkten Schädigung abhängig. Damit wird die Desinfektionswirkung des Chlorkalks auch unabhängig von dem Zeitpunkt der Neutralisation. Diese kann bereits kurze Zeit nach der Chlorierung erfolgen, die Abtötung der Bakterien wird dadurch

nicht in Frage gestellt, auch wenn sie Zeit erfordert. — In Gegenwart von organischer Substanz wird die wirksame Cl-Konzentration herabgesetzt. Die Feststellung ihrer Stärke läßt sich aber nicht durch eine chemische Betrachtungsweise übersehen, sondern muß durch das bakteriologische Experiment ermittelt werden. Die Ausnutzung des Chlorkalks für die Desinfektionswirkung wird gesteigert durch fraktionierten Zusatz. Hierbei wird an Stelle der Wrkg. der Konzentration die Wrkg. einer dynamischen Kumulation gesetzt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **81**. 296—310. 14/6. Charlottenburg. Untersuchungsamt f. ansteckende Krankheiten.) BORINSKI.

Konrad W. Jurisch, *Eine vergessene Schwefelquelle.* Der Vf. erinnert an die alten *Sodarückstände der Leblancindustrie*, die in manchen Orten auf Felder gebracht und mit Erde zugedeckt wurden. Durch Bewässerung bildete sich hier eine Schwefellauge, die durch Einblasen von Luft so weit oxydiert wird, daß sie nach dem Verf. von MOND auf Schwefel verarbeitet werden kann. (Chem.-Ztg. **40**. 487. 3/6.) JUNG.

Ernest Kilburn Scott, *Die Gewinnung von Nitraten aus der Atmosphäre.* Eine Besprechung der Verff. von BIRKELAND und EYDE, SCHÖNHERR, PAULING, FRANK u. CARO, sowie nähere Angaben über norwegische Salpeterwerke und die Rentabilität der Fabrikation von *Luftsalpeter.* (Smithsonian Report f. **1913**. 359 bis 384.) BUGGE.

James Hendrick, *Der Wert des Seetangs als Rohstoff für die chemische Industrie.* Vf. bespricht die Verwendung von Seealgen (insbesondere von Laminaria digitata und stenophylla und verschiedenen Fucusarten) zur Gewinnung von *KOH* und *Jod*, deren Zus. und Bearbeitung dazu in Nordamerika und England, und befürwortet, die an den englischen Küsten betriebene sehr einfache und mangelhafte Verwertung dieser Algen zu organisieren und auszubauen. Die durchschnittliche Zus. (%) ist bei:

	L. digitata		L. stenophylla		F. vesiculosus (8 Proben)	F. nodosus (10 Proben)	F. serratus (8 Proben)
	Stengel (15 Proben)	Blätter (12 Proben)	Stengel (8 Proben)	Blätter (8 Proben)			
Wasser	82,90	75,00	83,22	78,54	68,12	69,60	73,63
Organische Stoffe	10,99	19,69	11,04	16,74	25,50	24,14	20,76
In W. l. Asche	4,80	4,06	4,71	3,74	5,02	4,89	4,13
In W. unl. Asche, l. in HCl	1,21	1,06	0,96	0,93	1,13	1,24	1,19
SiO_2-haltige Stoffe	0,10	0,19	0,07	0,05	0,23	0,13	0,29
N-Gehalt	0,22	0,29	0,17	0,21	0,32	0,29	0,30
In der l. Asche: KOH	1,83	1,17	1,93	0,94	0,94	0,79	0,98
„ „ „ „ NaOH	0,90	0,96	0,82	1,08	1,36	1,59	1,19
„ „ „ „ SO_3	0,48	0,74	0,30	0,50	1,76	1,59	1,01
Gesamthalogen als Cl	1,75	1,36	1,82	1,36	1,04	1,01	1,19
Jod	0,094	0,084	0,061	0,064	0,010	0,026	0,013

L. digitata und stenophylla sind die für diesen Zweck wertvollsten und in größter Mächtigkeit vorkommenden Algen. KOH und Jod können daraus durch Auslaugen vollständig erhalten werden, wenn der frisch gewonnene Tang zuvor unter Druck auf etwa 150° erhitzt wird. Das Jod kann aus der Lsg. leicht durch Dest. erhalten werden, infolge der Ggw. vieler organischer Substanz ist indes die

Herst. von K-Salzen daraus schwieriger. Auf dem gewöhnlichen Wege der Gewinnung des Kelp durch Veraschen, namentlich in Ggw. von Sand und bei hoher Temp., entstehen erhebliche Verluste an Jod und KOH, von denen bei dem jetzt üblichen Trocknen des Tangs vor dem Veraschen infolge Auslaugens bei Regen ein weiterer großer Teil verloren geht. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 565—74. 31/5. [19/4.*].) RÜHLE.

Hans Hof, *Fortschritte auf dem Gebiete der Kaliindustrie.* Zusammenfassender Bericht über die Jahre 1914—1915. (Chem.-Ztg. **40**. 537—40. 21/6.) JUNG.

E. C. Sullivan, *Die Entwicklung der Gläser mit geringem Ausdehnungskoeffizienten.* Kurze zusammenfassende Besprechung der Darst., Eigenschaften und Unters. solcher Gläser (vgl. auch Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 1064; C. **1916**. I. 493). (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 513—15. 15/5. [24/3.*].) RÜHLE.

Samuel R. Scholes, *Die Industrie amerikanischer gepreßter und geblasener Tafelglaswaren.* Zusammenfassende Besprechung der Herst. solcher Glaswaren in technischer u. chemischer Beziehung. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 515—20. 15/5. [24/3.*].) RÜHLE.

A. Röhrig, *Zinkfolie als Ersatz der Zinnfolie.* Es sollten Unklarheiten, die noch in weiten Kreisen hinsichtlich der Beurteilung der Verwendung zinkhaltiger Gegenstände im allgemeinen und für die Zwecke der Schokoladenindustrie im besonderen bestehen, behoben werden. Zu dem Zwecke werden zunächst gesetzliche Maßnahmen und behördliche Verordnungen, die sich sämtlich ablehnend verhalten, besprochen und anschließend die Ergebnisse einiger Verss., die den Zweck hatten, die Verwendbarkeit der Zinkfolie an Stelle der Zinnfolie zum Einhüllen verschiedener Schokoladenwaren zu prüfen. Danach erweist sich Zink als Umhüllung für Schokolade und Schokoladenwaren mit Frucht- und sonstiger saurer (Fondant-) Füllung als gänzlich ungeeignet in Übereinstimmung mit Wahrnehmungen auf anderen Gebieten, bei denen Zink als Gerät oder Umhüllung mit sauren Lebensmitteln, wie Milch, Äpfeln, Käse, Schnupftabak, Sauerkraut, in Berührung kommt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 308—14. 15/5. [15/4.] Leipzig. Chem. Unters.-Anst. d. Stadt.) RÜHLE.

Michael Potvliet, *Die Rübenzuckerindustrie in Canada.* Kurze zusammenfassende Besprechung des Anbaues und der Verarbeitung der Zuckerrüben in Canada. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 443—44. 29/4. [10/2.*].) RÜHLE.

Jos. Wiesner, *Über die Betriebsschwierigkeiten der Rübenkampagne 1915/16 und die Behandlung des Diffusionssaftes mittels Superphosphat.* Die verarbeiteten Rüben waren angefroren, erfroren oder teilweise verfault; der Zuckergehalt betrug durchschnittlich 14,2%, der Reinheitsquotient 82,6. Die Schwierigkeiten, die hauptsächlich in erschwerender Filtration bestanden, wurden durch Zusatz von 0,4 bis 0,8% Superphosphat in den Diffuseuren unmittelbar zu den frisch geschnittenen Rüben vollständig beseitigt. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **40**. 472—74. Juli. [6/4.] Eszék.) RÜHLE.

Walter H. Kelley, *Auswahl feuerfester Steine in der Brennerei.* Es werden zusammenfassend die Anforderungen besprochen, die an feuerfeste Steine hinsichtlich Zus. und physikalische Eigenschaften gestellt werden, je nach den verschiedenartigen Verwendungszwecken (z. B. in der Ziegelbrennerei, zu metallur-

gischen Zwecken u. a.), zu denen sie bestimmt sind. (Chem. News **113**. 172—73. 14/4. Pittsburgh.) RÜHLE.

W. Mc D. Mackey und **Harry Ingle**, *Wirkung von Trocknern auf Olivenöl.* Die Vff. zeigen, daß ein Metall, das mehrere Oxydationsstufen besitzt, als Trockner (Sikkativ) auf Öle zu wirken vermag, vorausgesetzt, daß das niedere Oxyd beständiger als das höhere ist. Als solche Metalle erwiesen sich Co, Mn, Cr u. Pb; sie zeigen, wenn sie in ihrer öllöslichen Form im MACKEYschen Ölprüfer (vgl. MACKEY, Journ. Soc. Chem. Ind. **34**. 595; C. **1915**. II. 439) mit Olivenöl zusammengebracht werden, eine sehr schnelle Steigerung der Temp. Die Wirksamkeit fiel vom Fe zu Cu (höhere Oxyde beständiger), Al u. Zn (nur eine Oxydationsstufe). (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 454—56. 29/4. [27/3.*].) RÜHLE.

A. Heiduschka, *Seifenersatz.* Vf. weist darauf hin, daß auch die unreifen Früchte der Kastanien Saponine enthalten u. als grobes Pulver direkt als Seifenersatz Verwendung finden können. (Pharmaz. Ztg. **61**. 389. 14/6. Würzburg.) DÜSTERBEHN.

Hanns Fischer, *Aufgaben der Wachschemie.* Erörterungen allgemeineren Inhaltes im Anschlusse an die Arbeit BERGS (vgl. Vf., S. 77, und BERG, Ztschr. f. öffentl. Ch. **22**. 100; C. **1916**. I. 1276). (Ztschr. f. öffentl. Ch. **22**. 177—81. 30/6. [10/6.] Brüssel.) RÜHLE.

Laurenz Bock, *Über Ägyptischblau.* Die Reproduktion von *Ägyptischblau* u. die vergleichenden Unterss. dieses Farbstoffes waren schon länger bekannt, als aus der Literatur hervorgeht. Es ist festgestellt worden, daß Österreicher u. Deutsche ihren Anteil an der Wiederherstellung dieser Farbe haben. Eine industrielle Verwertung konnte für das Ägyptischblau nicht gefunden werden. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 228. 6/6. [3/4.].) JUNG.

L. Reutter, *Analysen von zwei Harzmassen, welche den Inkas Südamerikas zum Einbalsamieren ihrer Toten gedient haben.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 689—91. [1/5.*] — C. **1916**. II. 80.) DÜSTERBEHN.

I. Ostromysslenski, *Über die Darstellung von mit organischen Farbstoffen gefärbtem, vulkanisiertem Kautschuk.* Unter Anwendung der Methode des Vfs. zur Kaltvulkanisation von Kautschuk mit Hilfe von S, Aminen u. Oxyden (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1892; C. **1916**. I. 911) ist es möglich, mit organischen Farbstoffen gefärbte Gummiwaren herzustellen. Es wurde das Verhalten von *Eosin, Erythrosin, Alkaliblau* und *Cinnamalfluoren* untersucht. Eosin wird im Gemisch mit S, MgO u. *Kautschuk* in der Wärme zers., Cinnamalfluoren wird unter diesen Bedingungen polymerisiert; Erythrosin kann zwar kurze Zeit auf 135° oder einige Tage auf 55° erhitzt werden, unter den üblichen Vulkanisationsbedingungen wird es aber zerstört. Mit Eosin oder Cinnamalfluoren gefärbten Kautschuk muß man also in der Kälte herstellen. Bei Verwendung von Erythrosin kann man den Kautschuk in Ggw. von „Beschleunigern" (vgl. l. c.) selbst bei 145° vulkanisieren. Erythrosin färbt Kautschuk violettrot an, Eosin färbt rot, Alkalischblau färbt blau, Cinnamalfluoren gelb. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1993—95. 17/12. 1915. Moskau. Lab. d. Vfs.) SCHÖNFELD.

S. Stafford Whitby, *Ein Vergleich des brasilianischen und des Plantagenverfahrens zur Bereitung von Parakautschuk.* Es wurde von einer u. derselben Probe Latex ein Teil nach dem brasilianischen Verf. (Koagulation durch Rauch), der

andere nach den auf Plantagen üblichen Verf. auf Kautschuk verarbeitet und die danach erhaltenen beiden Sorten Kautschuk 9 Monate später durch Anstellung von Vulkanisationsverss. hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften miteinander verglichen. Es zeigt sich, daß ersteres Verf. letzterem keineswegs überlegen ist, daß vielmehr letzteres Verf. dem ersteren in gewisser Beziehung vorzuziehen ist. Weitere Erörterungen betreffen die Einw. von Phenolen und oxydierend wirkender Mittel auf die Güte von Kautschuk (vgl. auch EATON u. GRANTHAM, Journ. Soc. Chem. Ind. **34**. 989; C. **1916**. I. 187). (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 493—502. 15/5. [3/4.*].) RÜHLE.

J. S. G. Thomas, *Die Verdampfung von Naphthalin in trockenem und feuchtem Kohlengas.* Vf. bespricht die Best. des *Dampfdruckes* von *Naphthalin* durch Best. der Menge Naphthalin, die verdampft, wenn über eine gewogene Menge Naphthalin ein Strom trockener oder feuchter Luft oder eines anderen Gases geleitet wird (vgl. SCHLUMBERGER, Journ. f. Gasbeleuchtung **55**. 1257; C. **1913**. I. 625). Das Verf. bietet verschiedene Vorteile gegenüber dem barometrischen Verf., seine Ausführung wird an Hand zweier Abbildungen des benutzten App. eingehend beschrieben. Die Berechnung der erhaltenen Ergebnisse und ihre theoretische, rechnerische Verwertung wird erörtert. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 506—13. 15/5. [1/5.*].) RÜHLE.

J. T. Wood und **D. J. Law**, *Bemerkung über die Wirkung von Kalk beim Enthaaren von Häuten.* In Besprechung der Arbeit SCHLICHTES (J. Am. Leather Chem. Assoc. **1915**. 526) weisen Vff. unter Bezugnahme auf eine Arbeit WOODS (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 666; C. **1910**. II. 510) nach, daß die enthaarende Wirkung der von SCHLICHTE verwendeten, nach dessen Meinung sterilen Kalkbrühen wahrscheinlich auf der B. von S-Verbindungen infolge Einwirkung des CaO auf die Haarsubstanz beruht. Bei der auf üblichem Wege vorgenommenen Enthaarung mittels Kalkwasser scheinen mehrere Umstände wirksam zu sein, nämlich 1. die B. von NH_3 in alten Kalkbrühen durch Bakterienwrkg., aber auch durch Einw. von CaO auf die Haar- und Hautsubstanz. — 2. Schwache proteolytische, durch Bakterien erzeugte Enzyme. — 3. Die B. von S-Verbb. durch die Einw. von CaO auf ll., in den Haaren vorhandenen Schwefel. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 585—86. 31/5. [26/1.*].) RÜHLE.

J. und **C. Cotte**, *Untersuchung einer prähistorischen Paste.* Die Unters. einer in der Höhle von Adaouste aufgefundenen Paste ergab, daß es sich um ein fein zerkleinertes Gemisch aus gerösteter, sorgfältig geschälter Gerste und Fleisch mit einer geringen Menge animalischen Kermes (Kermococcus vermilio) handelt. Nachgewiesen wurden außerdem Fett, sowie Fasern von Lein und Hanf. Möglicherweise diente die Paste als Arznei. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 762—64. [15/5.*].) DÜSTERBEHN.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 293232 vom 23/12. 1914. [22/7. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 291138; C. **1916**. I. 814.)

Ferd. Fresenius und **Adolf Zimmer**, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Färben von toten oder lebenden Haaren, Pelzen, Fellen u. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß statt Ammoniummolybdänat andere Lsgg. der Molybdänsäure, beispielsweise Ka-

lium- oder Natriummolybdänat, verwendet werden. Als mitzuverwendende organische aromatische Verbb. mit OH- oder NH_2-Gruppen können beispielsweise Gerbsäure, Pyrogallol, Brenzcatechin u. o-Phenylendiamin angewandt werden.

Kl. 8n. Nr. 293359 vom 13/7. 1915. [3/8. 1916].

Durand & Huguenin A.-G., Basel, Schweiz, *Verfahren zum Weiß- oder Buntreservieren von mit Chromfarben unter Zusatz einer Chrombeize zu färbenden Waren.* Es wird die Ware vor Aufdruck der Chromfarbe, wie z. B. Gallocyaninfarbstoff, Leukogallocyaninfarbstoff, Gallocyaninbisulfitverbb., Alizarinblaubisulfitverbb., Cöruleinbisulfitverbb., mit einer Reduktionsmittel u. Natriumcitrat enthaltenden Reserve bedruckt. Durch die Anwendung von Natriumcitrat gelingt es, reine Weißstellen zu erzeugen. Bei der Zubereitung der Reserve ist es vorteilhaft, ihr eine gewisse Menge *Blandola* (reine, pflanzliche Gelatine der Blandola Comp. Ltd. in Whaly Bridge bei Stockport, Lancashire) beizusetzen, da diese infolge ihrer Eigenschaft, die verdickten Gallocyanin- u. Leukogallocyaninlsgg. in Ggw. von Chrombeizen zu koagulieren, die Erzielung von reinen Weißstellen begünstigt.

Kl. 10b. Nr. 293267 vom 23/10. 1915. [25/7. 1916].

Julius Alexander, Altona, *Verfahren, um zerkleinertes Pech lagerungs- und versandfähig zu machen.* Die Pechteilchen werden mit einem ölartigen Überzug versehen. Hierzu wird ein Stoff gewählt, der bei den zu erwartenden höchsten Wärmegraden, denen die zu lagernden oder zu versendenden Pechteilchen ausgesetzt werden, nur sehr wenig oder gar nicht verdampft. Für den Überzug kann ein die Heizkraft des herzustellenden Briketts oder die Bindekraft des Pechs erhöhendes Mittel, z. B. Petroleum, Naphthalin, Ölgasteer o. dgl., verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 293318 vom 24/12. 1914. [31/7. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 5,8-Dichlor-1-nitronaphthalin*, darin bestehend, daß man *α-Nitronaphthalin* der erschöpfenden Chlorierung unter Zusatz eines Chlorüberträgers unterwirft. Man erhält das *5,8-Dichlor-1-nitronaphthalin*, F. 94°, ohne Nebenprodd. in fast quantitativer Ausbeute. Das 5,8-Dichlornitronaphthalin läßt sich nach den üblichen Reduktionsmethoden leicht in das entsprechende *5,8-Dichlor-α-naphthylamin* überführen, welches zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden soll.

Kl. 12o. Nr. 293319 vom 29/8. 1914. [25/7. 1916].

Rohner & Co., Chemische Fabrik, Pratteln, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung von Salzen der Benzylchloridsulfosäuren und ihrer Homologen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die trockenen Salze der *Toluolsulfosäuren* und ihrer Homologen in Suspension von indifferenten Mitteln, wie Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthan usw., mit Chlor behandelt. Das Natriumsalz der *p-Toluolsulfosäure* liefert so das Natriumsalz der *Benzylchlorid-p-sulfosäure*; glänzende, an der Luft beständige Krystallschuppen (aus h. W.); in warmem W. sll., in k. W. wl.; bei längerem Kochen mit W. tritt Verseifung ein. Das Natriumsalz der o-Sulfosäure hat die gleichen Eigenschaften wie die p-Verb. Das aus der Sulfosäure des m-Xylols gewonnene Natriumsalz der *m-Tolylchloridsulfosäure* ist noch zersetzlicher als die niederen Homologen. Es lassen sich die Salze vom Typus der Benzylchloridsulfosäure sehr vorteilhaft in dem Indigoätzdruck verwenden, ohne mit Dimethylanilin oder ähnlichen Basen zu Ammoniumverbb. vereinigt zu werden.

Kl. 21g. Nr. 293273 vom 25/8. 1915. [3/8. 1916].

Ferdinand Winkler, Wien, *Verfahren zur Herstellung von zur Radioaktivierung von Flüssigkeiten dienenden Körpern oder Gefäßen*, dadurch gekennzeichnet,

daß sie selbst oder das zu ihrer Herst. dienende Rohmaterial auf elektrolytischem Wege mit Radium imprägniert werden.

Kl. 22a. Nr. 293333 vom 22/1. 1914. [3/8. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen.* Man gelangt zu gelben Baumwollfarbstoffen, wenn man die Diazoverb. der *Dehydrothiotoluidindisulfosäure* (erhältlich entweder durch Backen der gewöhnlichen Dehydrothiotoluidinsulfosäure oder durch Sulfieren der im Backverf. gewonnenen Dehydrothiotoluidinmonosulfosäure mit Oleum) mit Acetessigaryliden kuppelt. Die erhaltenen gelben Farbstoffe zeichnen sich durch vorzügliche Löslichkeit, recht gute Affinität zur Baumwollfaser, besondere Klarheit des Farbtons und durch ihre Lichtechtheit vor den bekannten analogen Prodd. aus Aminothiazolmonosulfosäuren aus. Ähnliche Farbstoffe erhält man dadurch, daß man andere aromatische Aminothiazoldisulfosäuren, wie z. B. die Dehydrothio-m-xylidindisulfosäure oder die Primulindisulfosäuren, die man ebenfalls nach dem erwähnten Backverf. darstellen kann, als Diazotierkomponenten verwendet. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Acetessig-o-anisidid* und von *Acetessig-m-xylidid.*

Kl. 22b. Nr. 293322 vom 25/12. 1914. [3/8. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 292998; C. **1916.** II. 291.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Triarylmethanfarbstoffen.* Wie gemäß dem Hauptpat. durch Einw. von primären aromatischen Aminen oder deren Kernsubstitutionsprodd. auf Triarylmethanfarbstoffe, welche in p-Stellung zum Methankohlenstoffatom eine Nitrogruppe enthalten, bei mäßig erhöhter Temp. neue Farbstoffe erhalten werden, so sind auch zum Methankohlenstoff p-ständige veresterte Oxygruppen einer leichten Austauschbarkeit bei mäßig erhöhter Temp. fähig. Während hierbei die Ester der Carbonsäuren infolge teilweiser Verseifung einen Teil des Ausgangsfarbstoffs zurückbilden, verläuft bei den Estern der Sulfosäuren der Austausch der veresterten Oxygruppe schon bei Wasserbadtemp. leicht und glatt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung des Farbstoffs, erhalten durch Kondensation von p-Oxybenzaldehyd mit Dimethylanilin, Oxydation der Leukoverb. und Acidylierung der Hydroxylgruppe der Farbbase mit Benzoylchlorid, sowie des Farbstoffs, dargestellt durch Kondensation von p-Oxybenzaldehyd mit Äthylbenzyl-m-toluidinsulfosäure, Oxydation und Veresterung des Natriumsalzes mit Benzolsulfochlorid.

Kl. 22f. Nr. 293310 vom 25/3. 1915. [1/8. 1916].

Gebrüder Vossen, G. m. b. H., Aachen, und **Laurenz Bock**, Bad Homberg-Kirdorf, *Verfahren zur Herstellung von Ultramarin*, gekennzeichnet durch die Verwendung von aus den ausgebrauchten Gasreinigungsmassen durch Extraktion, Destillation o. dgl. gewonnenem teerhaltigen Schwefel.

Kl. 22h. Nr. 293274 vom 30/10. 1913. [3/8. 1916].

Josef Lorenz & Co., G. m. b. H., Eger, Böhmen, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von flüssigen Wachspolituren.* Es wird das zu lösende Wachs oder wachsähnliche Material in Form äußerst dünner Plättchen angewendet, welche zufolge ihres geringen Eigengewichtes und ihrer Flächenausdehnung die Eignung besitzen, sich in einer Lösungsfl. längere Zeit schwimmend zu erhalten und hiermit den Lösungsvorgang günstig beeinflußt.

Kl. 22i. Nr. 293188 vom 3/3. 1914. [18/7. 1916].

Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin-Gesellschaft), Berlin, *Verfahren*

zur Reinigung und Aufteilung von Leim und Gelatine beliebiger Herkunft, sowie leimartiger oder leimhaltiger Körper mit Hilfe des elektrischen Stromes. Schaltet man zwischen indifferenten Diaphragmen *Gelatine* oder *Leim*lsgg. in einen elektrischen Stromkreis ein, so wandern zunächst die anorganischen Ionen hinaus, während durch die indifferenten Diaphragmen sowohl eine Osmose der Fl. wie der vorhandenen Kolloidteilchen verhindert wird. Hierbei findet im wesentlichen eine Reinigung des Leimes von Aschebestandteilen statt. Gleichzeitig tritt eine Gelbildung von vorher als Sol im Leim vorhandenen eiweißartigen Körpern ein. Bei genügender Verdünnung fällt der Eiweißkörper als feste Schicht zu Boden. Er kann auch mechanisch durch Zentrifugieren oder Filtration abgeschieden werden. Man erhält auf diese Weise transparente Leime. Verwendet man als anodisches Diaphragma eines mit stark positiver Ladung, so werden aus dem Leim mehr Bestandteile negativer, d. h. saurer Natur entfernt, eventuell kolloide SS., welche solbildend auf das Glutin wirken u. dadurch die Qualität des Leimes herabsetzen. Die Eiweißkörper beginnen bei dieser Anordnung an die Anode zu wandern und setzen sich zum Teil an dem anodischen Diaphragma an. Die mit Hilfe stark positiver Diaphragmen dargestellten Leime zeigen eine wesentliche Qualitätssteigerung u. Viscosität, Gallertfestigkeit und F. erhöhen sich beträchtlich. Der Säuregehalt hingegen ist niedriger als bei den mit indifferenten Diaphragmen behandelten Leimen. Teilt man den Raum zwischen den beiden Enddiaphragmen durch ein Zwischendiaphragma, welches so hoch negativ geladen ist, daß die positiv geladenen glutinartigen Anteile des Leimes herauswandern können, und gibt man in die anodische Mittelkammer eine Leimlsg., in das kathodische W., so wandern die glutinartigen Bestandteile durch das Zwischendiaphragma hindurch in die kathodische Mittelkammer. Die eiweißartigen Körper, Farbstoffe, Fett u. sonstige Verunreinigungen bleiben zurück oder wandern, soweit sie negativ geladen sind, zur Anode, falls das anodische Diaphragma für sie durchlässig ist.

Kl. 22i. Nr. 293365 vom 8/11. 1914. [31/7. 1916].

Hans Grünewald, Hannover, *Verfahren zur Erzielung einer wasserfesten Verleimung von Holzgegenständen unter Verwendung von Formaldehyd.* Die Holzgegenstände werden unmittelbar nach der Verleimung in ein Formaldehydbad eingelegt, bis sie durchtränkt sind, worauf die Gegenstände getrocknet werden.

Kl. 39b. Nr. 293261 vom 31/8. 1912. [24/7. 1916].

Knoll & Co., Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Formlingen aus Acetylcellulosen.* Es gelingt, die chloroformlösliche *Acetylcellulose* ganz ohne Anwendung eines Lösungsmittels in klare, feste Form zu bringen, wenn man die fein verteilte, aufgequollene Acetylcellulose, die mit W. oder einer sonstigen indifferenten Fl. nachgewaschen ist, durch Pressung in zusammenhängende Formen bringt. Es hat dieses noch den Vorteil, daß die Acetylcellulose unmittelbar aus ihrer primären Lsg. nach Auswaschung u. gegebenenfalls Wiedergewinnung der Essigsäure verarbeitet werden kann.

Kl. 40a. Nr. 293171 vom 12/8. 1915. [18/7. 1916].

Hermann Büeler de Florin, Außig a. Elbe, *Einrichtung zum kontinuierlichen Auslaugen im Gegenstromprinzip von Erzen, Gesteinen und anderem Gute*, dadurch gekennzeichnet, daß der zur Führung des auszulaugenden Gutes dienende Aufnahmebehälter (Fördertrog, Fördergefäß o. dgl.) eine Neigungslage aufweist, u. der dem Gute entgegengeführten Lauge streckenweise ein Rückwärtsfließen in der Förderrichtung ermöglicht ist.

Kl. 64c. Nr. 292797 vom 21/1. 1915. [25/7. 1916].

Gustaf Axel Theodor Westman und **Einar Vallentin Hilmér**, Stockholm, *Vorrichtung zum Abmessen verschiedener Flüssigkeitsmengen*, bestehend aus einem Gefäß mit durchgehender Leitung, von deren Wandung aus Scheidewände bis an die Wände des Gefäßes ausgehen, und welche mit einer Regelungsvorrichtung für das Füllen und Entleeren der von den Scheidewänden gebildeten Räume versehen ist.

Kl. 80b. Nr. 293253 vom 24/12. 1915. [22/7. 1916].

Ewald Goltstein, Bonn, *Verfahren zur Herstellung stark porösen Steingutes*, dadurch gekennzeichnet, daß die M. vor dem Brennen mit feinpulverisiertem Metall, gemischt wird. Beim Brennen oxydiert das Metall, und es entstehen Poren. Besonders eignet sich Aluminium, weil sein spezifisches Gewicht etwa dem der M. entspricht, und es sich durch Oxydation in Tonerde verwandelt. Das so hergestellte Steingut weist keine Spannungen auf und kann unglasiert zum Filtrieren benutzt werden.

Kl. 80b. Nr. 293266 vom 31/1. 1912. [25/7. 1916].

Asmus Matthias Heinrich Hansen und **Martin Christian Johannes Neve**, Hamburg, *Verfahren der Herstellung eines wasserdichten Zementes durch Vermahlen der Klinker mit wasserabstoßenden Mitteln*, dadurch gekennzeichnet, daß man Fett, Öl oder Tran mit Salzsäure kocht, diese Mischung warm einer Mischung von gebranntem Kalk und W., während sich der Kalk im Ablöschen befindet, zusetzt und die festgewordene M. den zu mahlenden Zementklinkern beimischt.

Kl. 80b. Nr. 293283 vom 12/3. 1914. [31/7. 1916].

Edward Wallin, Hamburg-Seddel, *Verfahren zur Herstellung von Steinholz aus Magnesia und Magnesiumsalz*, gekennzeichnet durch die Verwendung von Magnesiumnitrat oder solchen Salzen, aus denen durch chemische Umsetzung Magnesiumnitrat gebildet wird.

Kl. 80b. Nr. 293415 vom 17/8. 1913. [1/8. 1916].

Mörtelwerk „Jolit“, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren der Verbesserung von Trockenmörtel aus Kalk und Sand.* Es werden in den fertigen Kalkmörtel gelöste oder emulgierte Silicate eingespritzt.

Kl. 85a. Nr. 293228 vom 13/2. 1914. [26/7. 1916].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 14/2. 1913. ist beansprucht.)

Georg Ornstein, New York City, *Verfahren und Vorrichtung zum Sterilisieren von Wasser mittels Chlorgases.* Es wird das Chlorgas zunächst in einer kleinen Menge fließenden W. zu einer einheitlichen Lsg. von bestimmtem Chlorgehalt gelöst und diese Lsg. dann mit der Hauptmenge des zu sterilisierenden Wassers vereinigt.

Kl. 85b. Nr. 293256 vom 7/8. 1915. [22/7. 1916].

Carl Walther Baumann, Düsseldorf-Unterrath, *Lösungsmittel für den Kesselstein in den Kühlelementen von Oberflächenkondensatoren und ähnlichen Einrichtungen aus Messing oder Kupfer*, bestehend aus der üblichen Salzsäure und einem Zusatz von Quecksilberchlorid. Die Mischung greift Messing und Kupfer nicht an, da sie die von Kesselstein befreiten Metallflächen mit einem dünnen Amalgamüberzuge versieht, welcher eine Schutzschicht gegen die Zerstörung des Metalles bildet.

Schluß der Redaktion: den 7. August 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band II. **Nr. 10/11.** **6. September.**

Apparate.

L. Trinkwalter, *Ein einfacher Apparat zur Molekulargewichtsbestimmung von Gasen.* Bei der Best. der Gasdichte kann man einen gewöhnlichen Stehkolben benutzen, der nach dem Einfüllen des Gases mit einem Gummistopfen verschlossen wird, der ein Bunsenventil trägt; das letztere ermöglicht einen Druckausgleich beim Verschließen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **29**. 144—45. Mai. Bromberg.) FRANZ.

R. P. Anderson, *Spezialpipetten zum Gebrauche alkalischer Pyrogallollösung.* (Vgl. S. 198.) Die Einrichtungen der Pipetten ergeben sich zwanglos aus den Figuren 1 u. 2. Sie gewährleisten ein sofortiges Absitzen des sich bildenden Nd. und gestatten die Anwendung hochkonz. Pyrogallollsg., hergestellt durch $\frac{m}{10}$-Auflsg. von 25 g Pyrogallol in 100 ccm KOH (D. 1,55). Die spez. Absorption genannter Lsg. betrug 36 bei 1 Min. langer Einw. von 100 ccm Gas mit 20,9% O bei 20—24°. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 133—35. Februar 1916. [30/8. 1915]. Ithaca New York. CORNELL-Univ.) GRIMME.

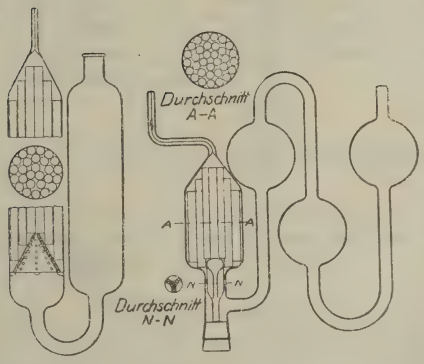


Fig. 1. Fig. 2.

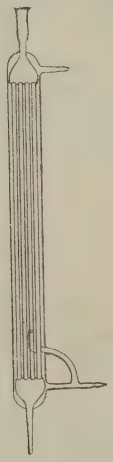


Fig. 3.

Sigmund Fränkel, *Über einen neuen Kühler.* Der Kühler (Fig. 3) enthält 7 Kühlrohre. Das W. wird durch eine Düse zwangläufig in die Mitte zwischen die einzelnen Rohre geführt. Die Kühlfläche wird dadurch bei gleicher Länge und gleichem Verbrauche an W. mehr als $3^1/_2$ mal so groß wie bei einem gewöhnlichen LIEBIGschen Kühler. Verfertiger ist u. a. PAUL HAACK in Wien IX.

(Biochem. Ztschr. **74**. 165—66. 29/4. [22/1.] Wien. Lab. der „Ludwig Spiegler“-Stiftung.) Spiegel.

F. W. J. Boekhout, *Ein abgeänderter Thermoregulator.* Der App. (vgl. Fig. 4) besteht aus dem Reservoir *g*, das mittels einer gebogenen Röhre mit dem kleineren Reservoir *e* und der daran angeschmolzenen Röhre *f* in Verbindung steht. In *e* ist die Röhre *d* eingeschmolzen. Sie trägt oben ein *v*-förmiges Stück (in Wirklichkeit senkrecht zu der Bildebene), bestehend aus 2 Capillarröhren, von denen eine mit der Verlängerung *c* in den breiten Teil von *d* hineinragt. Auf den Füßen des *v*-Stückes sind horizontale Röhren *a* und *b* angebracht, deren einander zugekehrte Enden durch Schlauch mit Quetschhahn verbunden sind. In besonderer Weise, die im Original nachgelesen werden muß, werden *g* und *e* vollständig mit A. gefüllt, dann wird in *f* Hg gegossen, bis dieses, durch *d* aufsteigend, die schräg geschliffene Spitze von *c* abschließt. Nachdem durch Durchsaugen von Luft die über dem Hg in *d* und *f* noch befindlichen Reste von A. vertrieben sind, wird *a* mit der Gaszufuhr, *b* mit dem Brenner verbunden und *g* in das W. des Thermostaten gestellt. Durch Entfernen von Hg aus *f* mittels Pipette wird außer der Erhaltungsleitung *a b* auch das *v*-Stück für die Zufuhr von Gas freigegeben. Es wird so viel Hg entnommen, daß bei Überschreitung der gewünschten Temp. der A. das Hg bis zum Verschließen von *c* empordrückt, so daß dann nur die Erhaltungsleitung mit dem durch den Quetschhahn zu regulierenden Lumen offen bleibt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **45**. 600—1. 19/6. Horn in Holland. Bakteriolog. Abtlg. der Landwirtschaftl. Versuchsstation.) Spiegel.

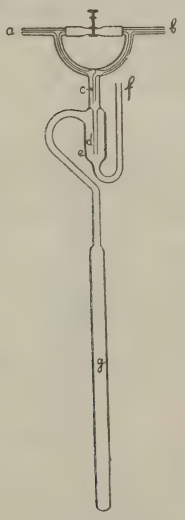


Fig. 4.

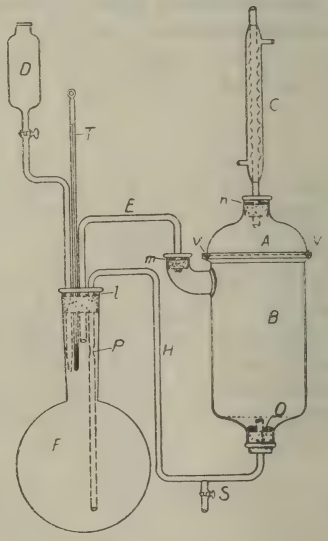


Fig. 5.

Carl L. A. Schmidt, *Großer Fettextraktionsapparat.* Einrichtung u. Wirkungsweise des App. ergibt sich aus Fig. 5. Er setzt sich in der Hauptsache zusammen aus dem Destillierkolben *F* u. dem Extraktor *A B*. *V* ist ein Sicherheitsverschluß, welcher mit Hg gefüllt wird, desgl. erhalten *l*, *m*, *n*, *o* Hg-Dichtungen. Das Extraktionsgut befindet sich in weiter Filtrierpapierhülse in *B* auf einer Filterplatte,

der in F erzeugte Ä.-Dampf gelangt durch E in den Extraktionsraum, wird in C kondensiert und tropft auf das Extraktionsgut, beladet sich mit der zu lösenden Substanz und wird durch H abgehebert. P ist eine Einschnürung, um die Abheberung zu erleichtern. S gestattet die Entnahme der Lsg. vor dem Abhebern. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 165. Februar 1916. [11/12. 1915]. Berkeley. Rudolph Spreckels physiolog. Lab. der California-Univ.) Grimme.

Manne Siegbahn und **Einar Friman**, *Über einen Vakuumspektrographen zur Aufnahme von Hochfrequenzspektra und eine mit demselben ausgeführte vorläufige Untersuchung der seltenen Erden.* (Vgl. Ann. der Phys. [4] **49**. 616; C. **1916**. I. 1131). Um die Hochfrequenzspektra der Elemente bei größeren Wellenlängen untersuchen zu können, haben die Vff. einen Vakuumspektrographen konstruiert. Dabei ist der Krystall beweglich, um die Unebenheiten in der Krystallstruktur unschädlich zu machen. Zweitens wird zur Erzielung eines guten Auflösungsvermögens außer einem feinen Spalt sorgfältige Fokussierung gebraucht. Das Auspumpen des Röntgenrohres geschieht mit Hilfe einer Molekularpumpe. Zur weiteren Verfolgung der L-Reihe bei den seltenen Erden haben Vff. eine Voruntersuchung über Reinheit u. Reihenfolge der wenig bekannten seltenen Erden mit Hilfe des erwähnten App. angestellt. Die nach den Röntgenspektren beurteilte Reihenfolge der Elemente stimmt mit der allgemein angenommenen überein und zeigt zwischen Nd und Sa ein fehlendes Element an. (Physikal. Ztschr. **17**. 176—78. 1/5. [25/3.] Lund. Phys. Inst.) Byk.

Heinrich Hörig, *Ein fahrbarer Laboratoriumstisch für die Gaedesche Molekularluftpumpe.* Da bei der Molekularluftpumpe sorgfältige erschütterungsfreie Aufstellung erforderlich ist, so kann sie nicht ohne weiteres aus einem Raum des Laboratoriums in den anderen gebracht werden. Dies gestattet der fahrbare Tisch des Vfs., auf den die Pumpe ein für allemal fest und sorgfältig montiert ist. (Physikal. Ztschr. **17**. 200—2. 15/5. [8/4.] Stuttgart. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) Byk.

F. Moser, *Apparate zur Messung großer Gasmengen.* Zusammenhängende Beschreibung der zum Messen großer Gasmengen in chemischen Großbetrieben üblichen Apparate u. Vorrichtungen. (Chem. Apparatur **3**. 73—76. 10/4. 85—87. 25/4. u. 95—96. 10/5. Leipzig.) Jung.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. J. Prins, *Das Massenwirkungsgesetz als besonderer Fall des allgemeinen Reaktionsgesetzes.* Mathematische Betrachtungen über das Massenwirkungsgesetz. (Chemisch Weekblad **13**. 344—50. 25/3.) Schönfeld.

C. Runge, *Über die Dimensionen physikalischer Größen.* Der physikalische Dimensionsbegriff wird in seiner Anwendung auf die Kontrolle der Richtigkeit physikalischer Gleichungen, die Auffindung der Form derartiger Gleichungen, die Einführung von Einheiten für physikalische Größen auseinandergesetzt. Auf die Sonderstellung von logarithmischen Gliedern in Gleichungen bezüglich ihrer Dimension wird hingewiesen. (Physikal. Ztschr. **17**. 202—12. 15/5. [17/4.].) Byk.

M. Wolfke, *Zum Bohrschen Atommodell.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **17**. 71; C. **1916**. I. 964.) Der Bohrsche Ausdruck für die Balmersche Konstante steht in vorzüglicher Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, wenn man ihn auf

das Wasserstoffatom anwendet. Das Molekül dagegen gibt durchweg zu große Werte. Das entgegengesetzte Resultat, zu dem Vf. in seiner früheren Mitteilung gelangte, erklärte sich dadurch, daß er den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Elementarquantum und der PLANCKschen Konstante nicht genügend berücksichtigt hat. (Physikal. Ztschr. **17**. 198—200. 15/5. [April.] Zürich.) BYK.

C. W. Oseen, *Über die Extinktion des Lichtes.* Es sind zwei verschiedene Arten von Extinktion zu unterscheiden, von denen die eine ein geordneter Vorgang, die andere ein ungeordneter ist. Berücksichtigt man beide, so gerät die MAXWELL-LORENTZsche Elektrodynamik auch bezüglich dieser Erscheinung mit der Erfahrung in Widerspruch, wie dies schon lange auf den von der Quantentheorie umfaßten Gebieten der Fall ist. (Physikal. Ztschr. **17**. 233—35. 1/6. [Mai.] Upsala.) BYK.

O. Lehmann, *Die öligen Streifen schleimig- und tropfbarflüssiger Krystalle.* (Physikal. Ztschr. **17**. 241—51. — C. **1916**. I. 451.) BYK.

M. Born, *Über anisotrope Flüssigkeiten. Versuch einer Theorie der flüssigen Krystalle und des elektrischen Kerreffektes in Flüssigkeiten.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **16**. 437; C. **1916**. I. 322.) Die physikalischen, insbesondere die optischen Konstanten der anisotropen Fll. zeigen eine starke Temp.-Abhängigkeit. Dies veranlaßt Vf., die Theorie der festen Dipole auf sie anzuwenden. Die Moleküle werden dabei als elektrische Dipole vorgestellt, deren Achsen durch die Wärmebewegung in alle möglichen Richtungen getrieben werden. In einem äußeren Feld werden die Achsen um so besser parallel gerichtet, je niedriger die Temp. ist. Dadurch kommt ein elektrisches Moment der Volumeinheit zustande. Wenn eine bestimmte Temp. unterschritten wird, kann eine apontane, mehr oder weniger vollständige Parallelrichtung der einzelnen Dipole eintreten. Auf jeden einzelnen Dipol wirkt das Feld, das das elektrisch polarisierte Medium in einer ihn umgebenden kleinen Höhlung erzeugt, und das gleich dem dritten Teile des elektrischen Momentes der Volumeinheit ist. Mit dieser Annahme ist nach den Gesetzen der statistischen Mechanik der Zustand für jede Temp. festgelegt, sobald das Moment des einzelnen Dipols bekannt ist. Aus ihm läßt sich jene Temp. Θ berechnen, die dem CURIEschen Punkt beim Magnetismus entspricht und die obere Grenze für den Bereich spontaner Parallelstellung darstellt. Mit der Umwandlungstemp. ist dieser Punkt nicht ohne weiteres identisch, da nach der Theorie der festen Dipole die isotrope Verteilung stetig in die anisotrope übergeht, während die thermodynamischen Eigenschaften der fl. Krystalle tatsächlich das entgegengesetzte Verhalten zeigen. Vf. erklärt diesen Widerspruch vorläufig dadurch, daß nur ein Teil der potentiellen Energie für die statistische Verteilung in Betracht kommt, während ein anderer Teil durch reibungsartige Prozesse vernichtet wird. Immerhin kann man annehmen, daß der Umwandlungspunkt nicht allzuweit von Θ liegt, und dann kann man aus Θ den Wert des Moments eines Dipols schätzen. Diese erste Probe wird von der Theorie gut bestanden. Denn es ergibt sich ein Wert, der das Moment der von DEBYE (Physikal. Ztschr. **13**. 97; C. **1912**. I. 872) untersuchten A.- und Ä.Moleküle etwa gerade um so viel übertrifft, als man bei der viel längeren Form der Moleküle der fl. Krystalle zu erwarten hat. Zur quantitativen Prüfung der Theorie erscheinen die optischen Konstanten am geeignetsten. Die optischen Grundgesetze werden entwickelt; der Vergleich mit den Messungen wird einer späteren Publikation vorbehalten. Die Theorie beruht darauf, daß das Molekül als ein gekoppeltes System angesehen wird, von dessen Orientierung im Raum die Wrkg. des Feldes der Lichtwelle abhängt. Die qualitativen Verhältnisse scheinen richtig herauszukommen, insbesondere das Verhalten der Brechungsindices als Funktionen der Temp., der

Charakter der Doppelbrechung und der optischen Aktivität. Dabei ergibt sich paradoxerweise Absorption bei der optischen Aktivität, auch wenn überhaupt keine Dämpfung der schwingenden Partikel angenommen worden ist. Dies beruht auf einer Unvollständigkeit des Ansatzes, der eine, streng genommen, unerlaubte Vermengung von Kontinuitäts- und Molekulartheorie darstellt. Das elektrische Moment kann auch bei Tempp., die weit über Θ liegen, optisch bemerkbar werden, wenn man die Substanz durch ein äußeres elektrisches Feld anisotrop macht. Man erhält dann die Erscheinung des sogenannten elektrischen Kerreffektes, d. h. Doppelbrechung im elektrischen Felde. Nach der Theorie des Vfs. müßte im Gegensatz zu älteren Theorien auch die isotrope Phase bei fl. Krystallen das Kerrphenomen zeigen. So läßt sie sich in diesem Falle prüfen. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1916**. 614—50. 22/6. [25/5.].) Byk.

Frank Tinker, *Die mikroskopische Struktur halbdurchlässiger Membranen und der Anteil der Oberflächenkräfte an der Osmose.* Die gewöhnlichen halbdurchlässigen Niederschlagsmembranen bestehen aus kleinen Niederschlagsteilchen zwischen 0,1 u. 1,0 μ, wobei diese Teilchen dicht zusammengedrängt sind. Doch ist jedes einzelne derselben noch nicht einfach in seiner Struktur, sondern selbst ein Aggregat der Zusammenflockung submikroskopischer kolloidaler Teilchen. Die Teilchen sind am kleinsten im Falle von *Kupferferrocyanid* u. *Preußisch Blau*. Die Niederschlagsmembranen zeigen überwiegend die Eigenschaften der Gele, sowohl bzgl. ihrer B. wie auch bzgl. der Veränderungen, die sie in verschiedenen Lsgg. erleiden. Die Poren in einer Kupferferrocyanidmembran liegen zwischen 8 und 60 $\mu\mu$. Die Reihenfolge der Membranen in bezug auf Porendurchmesser ist die gleiche wie die ihrer Wirksamkeit als semipermeable Membranen. Es besteht eine Beziehung zwischen den osmotischen Eigenschaften einer Membran u. dem Grade, in welchem ihre Capillaren Oberflächenkräften unterworfen sind. Osmotische Wrkgg. rühren wahrscheinlich von selektiven Adsorptionserscheinungen an der Oberfläche der Membran und in den Capillaren her, wobei die Membran relativ undurchdringlich für gel. Substanzen mit negativer, durchdringlich für solche mit positiver Adsorption ist. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **92**. 357—72. 6/5. 1916. [13/10. 1915].) Byk.

A. Gutbier, J. Huber und **E. Kuhn**, *Studien über Schutzkolloide. Vierte Reihe: Semen Lini als Schutzkolloid.* II. Mitteilung: *Über kolloides Gold.* (Vgl. S. 297.) Vff. stellten sehr beständige blaue *kolloide Goldlösungen mit Leinsamenschleim als Schutzkolloid* und Hydrazin, sowie Formaldehyd, ferner Natriumhydrosulfit und Phenylhydrazoniumchlorid als Reduktionsmittel her. Es gelang nicht, das Kolloid durch starken A. vollständig auszufällen, wenn die Systeme möglichst elektrolytfrei waren. Um die festen Kolloide (Gehalt an Au bis 57,8%) zu erhalten, mußten die Lsgg. im Vakuum über konz. H_2SO_4 eingedunstet werden. Mit zunehmender Schutzkolloidkonzentration wird die Farbe dunkler. Mit Formaldehyd, sowie Natriumhydrosulfit konnten auch rote Lsgg. erhalten werden; beim Erhitzen, sowie Zusatz von HCl u. NaOH schlug die rote Farbe in Blau um. Während der Dialyse der Lsgg. trat keine Veränderung ein. Durch Zusatz von HCl, NaCl, teilweise auch durch Erhitzen, wird die Haltbarkeit verschlechtert, durch NaOH dagegen nicht. Auch die sekundär (aus dem festen Kolloid) dargestellten Lsgg. besaßen eine geringere Haltbarkeit. (Kolloid-Zeitschrift **18**. 263—73. Juni. [24/3.] Stuttgart. Lab. f. Elektrochem. u. techn. Chemie d. Techn. Hochschule.) Groschuff.

H. C. S. Snethlage, *Die Anomalie der starken Elektrolyte.* Zusammenfassender Bericht über die früher (Ztschr. f. physik. Ch. **90**. 1 u. 139; C. **1915**. II. 302. 1125) mitgeteilten Unterss. (Chemisch Weekblad **13**. 314—33. 18/3.) Schönfeld.

A. Becker, *Bericht über Elektrizitätsleitung und Lichtemission metalldampfhaltiger Dämpfe.* Besprochen werden: die experimentellen Unterss. der *Elektrizitätsleitung*, die Diffusion der leuchtenden *Metalldämpfe* in der *Flamme*, die Theorie von LENARD, die *Lichtemission* und die Flammenkonstanten (Flammentemp., -geschwindigkeit, innere Reibung und D. der Flamme). (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik **13**. 139—260. 29/6. [14/4.].) BUGGE.

A. Schidlof und **A. Targonski**, *Brownsche Bewegung von Öl-, Zinn- und Cadmiumteilchen in verschiedenen Gasen und bei verschiedenen Drucken.* (Vgl. TARGONSKI, S. 119.) Vff. untersuchten die BROWNsche Bewegung von *Olivenöl*tröpfchen in Luft bei gewöhnlichem Druck und bei einem Druck von nahezu 0,05 Atm. Hierbei ergab sich für die kugeligen Ölteilchen uneingeschränkte Gültigkeit der EINSTEINschen Theorie. Auch für nichtkugelige Teilchen hat diese Theorie Gültigkeit, einerlei in welchem Gas die Teilchen sich bewegen; untersucht wurden in dieser Hinsicht Teilchen von *Zinn* und *Cadmium*, die durch Zerstäubung des geschmolzenen Metalles in Stickstoff bezw. Wasserstoff erhalten wurden. Der aus der BROWNschen Bewegung errechnete Wert der *Elementarladung* stimmt innerhalb der Fehlergrenzen gut überein mit dem nach anderen genaueren Methoden erhaltenen Wert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 788—91. 22/5. [15/5.].) BUGGE.

Fritz Zerner, *Über die Frage der Elektrizitätsladungen, welche die der Elektronen unterschreiten. (Entgegnung auf die Antwort des Herrn Harvey Fletcher.)* (Vgl. Physikal. Ztschr. **16**. 316; C. **1915**. II. 1169.) Vf. bestreitet nach wie vor die Richtigkeit der Rechenweise von FLETCHER und sieht deshalb auch jetzt noch in den experimentellen Daten einen Beweis für die Existenz von Teilchen, welche das Elementarquantum unterschreiten. (Physikal. Ztschr. **17**. 165—68. 1/5. [24/3.] Aus dem I. Physikal. Inst. d. K. K. Univ. Wien, Standort im Felde.) BYK.

A. Quartaroli, *Paramagnetismus und chemische Dissymmetrie. Vorläufige Mitteilung.* (Vgl. Gazz. chim. ital. **45**. II. 406; C. **1916**. I. 636.) Vf. bemerkt, daß die magnetischen Elemente einer Reihe angehören, in der die Zahl der Kontravalenzen im Sinne von ABEGG und WERNER eine große ist. Er bringt beide Tatsachen in Zusammenhang. Er will dies so erklären, daß bei Anwesenheit von Kontravalenzen das Molekül, bezw. das Atom unsymmetrisch ist, so daß die durch Rotation der einzelnen Elektronen hervorgerufenen Elementarströme sich nicht kompensieren. Infolgedessen soll Paramagnetismus übrig bleiben, der dagegen in den symmetrischen Molekülen, etwa den C-Verbb., durch Kompensation verschwindet. Die genannte Vorstellung wird an verschiedenen Verbb. u. an Legierungen durchgeführt. (Gazz. chim. ital. **46**. I. 225—30. 18/3. [7/1.] Pisa. Chem. Lab. des R. Istituto Tecnico.) BYK.

S. S. Richardson, *Magnetische Rotationsdispersion in ihrer Beziehung zur Elektronentheorie.* II. Teil. *Die Zahl der Elektronen und additive Beziehungen.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **31**. 232; C. **1916**. I. 960.) Die Zahl der Elektronen wird aus der gewöhnlichen Dispersion und aus der magnetischen Drehung hergeleitet. Die Zahl der Elektronen, die die Brechung beeinflussen, ist in keinem Falle größer als die Zahl der normalen Valenzen der Atome. Die numerischen Resultate werden im Zusammenhang mit der Elektronentheorie der Valenz betrachtet. Hiernach werden die Elektronen in verschiedene Klassen unterschieden, je nachdem sie den Valenzen oder den Kontravalenzen entsprechen oder dem Innern des Atoms angehören, u. je nachdem sie die Brechung, bezw. die Dispersion beeinflussen. Vom Standpunkt der Theorie des Vfs. besteht ein enger Zusammenhang zwischen den

Additivität der Beziehungen bei der magnetischen Drehung u. bei der Brechung, der auseinandergesetzt wird. Neben den Atomrefraktionen wird der konstitutive Einfluß der Bindungsweise zahlenmäßig neu formuliert. (Philos. Magazine [6] **31**. 454—78. Mai. The George Holt Physics Laboratory. University of Liverpool.) Byk.

Arne Tveten, *Vorläufige Mitteilung über die Krystallbildung im magnetischen Felde.* An rotem *Blutlaugensalz* wird im magnetischen Felde eine Änderung der Krystallform u. eine Orientierung beobachtet. (Physikal. Ztschr. **17**. 235—37. 1/6. [März]. Kristiania.) Byk.

S. Brodetsky und **B. Hodgson**, *Die Absorption von Gasen in Vakuumröhren und damit zusammenhängende Erscheinungen.* Der Einfluß der Kathoden- und Anodentemp. auf die Absorption wird untersucht; weiterhin derjenige der Länge des Entladungsrohres. Mechanische Absorption seitens der Elektroden findet nicht statt. Angeschlossen werden einige Verss. mit anomalem Kathodenlicht. (Philos. Magazine [6] **31**. 478—90. Mai. Physikal. Lab. Univ. Bristol.) Byk.

Heinrich Hörig, *Versuche über den Einfluß der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht auf das Emissionsvermögen von Metallen im Ultrarot.* Die Verss. sprechen für das Vorhandensein eines den Abkühlungsvorgang beschleunigenden Einflusses des ultravioletten Lichtes, u. zwar dürfte es sich um einen Einfluß auf die emittierende Schicht (bei den Verss. kam eine solche von Ag in Betracht) handeln. (Physikal. Ztschr. **17**. 178—91. 1/5. [März]. Stuttgart. Physikal. Inst. der Techn. Hochschule.) Byk.

P. von Weimarn, *Die Ultramikroskopie der Polarisationserscheinungen.* (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **11**. 241; C. **1913**. I. 768.) Vf. berichtet über Verss. der *Krystallisation von NaCl* aus einer wss. mit Kieselsäuregallerte durchtränkten Lsg. Für die Verss. verwendete Vf. das Filtrat vom dispersen Gold (vgl. l. c.), erhalten durch Vermischen gleicher Volumina 1%ig. $AuCl_4Na \cdot 2H_2O$- und 1%ig. Na-Silicatlsg. Die Lsg. wurde auf Glasscheiben gegossen und bei Zimmertemp. verdampft. Unter diesen Bedingungen entstehen zunächst Skelette und Dendrite von NaCl, deren Formen aus den im Original enthaltenen Abbildungen zu ersehen sind. Nach einiger Zeit beginnen diese Skelette in einzelne Teilchen zu zerfallen. Die Ergebnisse der Verss. werden vom Vf. folgendermaßen zusammengefaßt: Angesichts der hohen Löslichkeit von NaCl ist die Existenz der beim Zerfall der krystallisierten Skelette u. beim Umkrystallisieren gebildeten hochdispersen Teilchen nur von kurzer Dauer, obwohl die Diffusion der Lsg. in der dünnen Gallertschicht, die durch Diffusionskräfte am Glase haftet, erschwert ist. Für weniger ll. Substanzen als NaCl oder für NaCl in einem anderen Dispersionsmittel werden die hochdispersen Stadien des Zerfalls der krystallisierten Skelette von längerer Dauer sein. Der beim Zerfall der Skelette von wl. Stoffen gebildete Nd. kann die hohe Dispersität sehr lange erhalten, da der Krystallisationsvorgang langsam verläuft. Ein solcher hochdisperser Nd. darf nicht als „amorph“ bezeichnet werden. Die beim NaCl gemachten Beobachtungen kann man unter entsprechenden Krystallisationsbedingungen bei einer beliebigen Substanz wahrnehmen. Aus der Unters. ergeben sich folgende allgemeine Schlüsse: Die krystallisierten Skelette und Dendrite, die bei hohen Werten der anfänglichen relativen Übersättigung oder in einem Dispersionsmittel, das die regelmäßige Entw. von Krystallen behindert, entstanden sind, kann man als ein Zusammenwachsen von dispersen Teilchen, die teilweise unregelmäßig gegeneinander orientiert sind, betrachten. Derartige krystallisierte Systeme sind, infolge der großen Entw. der äußeren und der „inneren“

Oberflächen (letztere ist das Ergebnis der Störung der Krystallhomogenität), im Dispersionsmittel, aus dem sie ausgeschieden wurden, unbeständig. Dank dieser Unbeständigkeit zerfallen die krystallisierten Skelette in disperse Teilchen von verschiedenem Dispersitätsgrade. Geringe Temperaturschwankungen beschleunigen diesen Zerfall. Die durch Zerfall der Skelette u. Dendrite entstandenen dispersen Systeme sind unbeständig und verringern mit der Zeit ihre Dispersität. Das zu dispersen Teilchen zerfallene krystallisierte Skelett ist bestrebt, durch gegenseitiges Verschlingen der Teilchen, sich in einen vollen Krystall umzuwandeln. Die Fähigkeit zum vektoriellen Wachstum zu einem Krystalle besitzen Teilchen aller Dispersitätsgrade, selbst die auf der äußersten Grenze des ultramkr. Sichtbaren liegenden Teilchen. Die beim Zerfall der Dendrite gebildeten Ndd., die so klein sind, daß man unter mkr. und ultramkr. Bedingungen ihre Krystallstruktur nicht nachweisen kann, sind zweifellos krystallisiert. Bei der Auflösung von krystallisierten Gebilden (von krystallisierten Skeletten, Dendriten, tafelförmigen Krystallen usw.), die durch große Entw. der äußeren und inneren Oberflächen, resp. durch Störung der Krystallhomogenität charakterisiert sind, findet vor der endgültigen Lösung ein Zerfall in disperse Teilchen statt („willkürliche Dispersion", „kolloidale Kystallauflösung"). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 2140—63. 16/1. Berginst. Petersburg.) SCHÖNFELD.

P. von Weimarn, *Beiträge zur experimentellen Dispersoidologie. I. Über die Darstellung einer beliebigen Substanz in einem beliebigen Dispersitätsgrade.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 476; C. **1910**. II. 270.) Am Beispiel des *NaCl* wird gezeigt, daß jede Substanz, in Abhängigkeit von den Fällungsbedingungen, in verschiedenen Dispersitätsgraden erhalten werden kann. Gießt man einige ccm einer gesättigten oder verd. methylalkoh. NaCl-Lsg. in Ä. unter starker Kühlung, so erhält man dispersoide Lsgg. von immer höherem Dispersitätsgrade, bis zur molekularen. Die aus diesen Lsgg. erhaltenen NaCl-Ndd. unterscheiden sich nicht von den gewöhnlichen $Al(OH)_3$-Ndd. In reinem Ä. und bei tiefen Tempp. bleibt der hohe Dispersitätsgrad der Ndd. sehr lange erhalten. Das Original enthält mehrere Abbildungen von unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen NaCl-Ndd. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 2133—39. 16/1. Petersburg. Lab. d. Berginst.) SCHÖNFELD.

Béla Pogány, *Über die Dispersion und Absorption von dünnen Metallschichten.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **49**. 531; C. **1916**. I. 1113.) Vf. bestätigt nach einer neuen Methode das bereits früher bekannte Resultat, daß der Absorptionsindex von dünnen Goldschichten als Funktion der Dicke ein Maximum besitzt. Unter der Annahme, daß in den ganz dünnen Metallschichten die Leitungselektronen durch quasielastische Kräfte gebunden werden, kann man sowohl das optische Verhalten der dünnen Metallschichten wie auch ihr Verhalten in bezug auf Leitfähigkeit erklären. (Physikal. Ztschr. **17**. 251—59. 15/6. [8/5.] Koloszvar. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

T. Retschinsky, *Bericht über die elektromagnetische Analyse der Kanalstrahlen (1910—1915).* Die Übersicht erstreckt sich auf: Theoretisches über die Dispersion des elektrischen und magnetischen Spektrums, Empfänger für Kanalstrahlen, die experimentellen Ergebnisse aus den Jahren 1910—1915, kinetische Theorie der Kanalstrahlen, Durchgang durch feste Körper, Geschwindigkeit und Entstehungsort der Kanalstrahlionen. (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik **13**. 66—125. 20/4. [18/2.] Zürich. Physik. Inst. d. Eidgenössischen Polytechnikums.) BYK.

M. Planck, *Über die absolute Entropie einatomiger Körper.* Die Frage nach dem Werte der absoluten Entropie eines Körpers im Sinne des NERNSTschen

Wärmetheorems hängt aufs engste zusammen mit derjenigen nach der physikalischen Struktur des Phasenraumes, welche durch Größe, Form und Lage der Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit bedingt ist. Als physikalische Hypothese wird zugrunde gelegt, daß innerhalb eines jeden Elementargebietes die Phasenpunkte beliebige Lagen haben können. Als vorbereitendes Beispiel wird die Entropie eines einzelnen Atoms bestimmt. Für eine große Anzahl von Atomen wird zunächst die Gültigkeit der klassischen Mechanik, d. h. lauter kohärente Freiheitsgrade angenommen. Doch erweist sich dies als undurchführbar, da sich dann eine spezifische Wärme überhaupt nicht definieren läßt. Darum müssen die Atombewegungen nunmehr als inkohärent vorausgesetzt werden. Die Rechnungen sollen später auf spezifische Wärme u. Druck eines einatomigen Gases angewandt werden, dessen D. so gering ist, daß außer der kinetischen Energie der Atome keine andere Energieform in Betracht kommt. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1916**. 653—67. 8/6.) Byk.

W. M. Thornton, *Die Verbrennung von Gasen durch disruptive elektrische Entladung.* Die Verbrennung in diesem Falle wird zunächst als Funktion der Entfernung der Elektronen untersucht. Es wird gezeigt, daß, je geringer die Entfernung, um so größer der Funke ist, so daß das für die Verbrennung in Betracht kommende Volumen des Funkens unter sonst gleichen Umständen für bloße Änderung der Entfernung sich gleich bleibt. Die Prodd. der Verbrennung sind ionisiert und positiv geladen. Es wurden mit Luft zwecks Verbrennung gemischt: *H_2*, *Methan*, *Propan*, *Pentan*, *Äthylen*, *Acetylen*, *CO*, *Cyan*, sowie ein Gemisch von gleichen Teilen H_2 u. Methan. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **92**. 381—401. 9/5. [15/11.] 1915. Armstrong College. Newcastle on Tyne.) Byk.

Anorganische Chemie.

Guiseppe Oddo, *Molekulargewicht des Wassers in Lösung in einigen Anhydriden und in Lösungen im allgemeinen.* III. Mitteilung: *Über das Wasser in seinen verschiedenen Zuständen.* (Vgl. Gazz. chim. ital. **45**. I. 319; C. **1915**. II. 685.) Vf. unterscheidet die Substanzen, in denen bisher das Mol.-Gew. des W. bestimmt worden ist, in vier Gruppen. Überall ist hierbei mit der Möglichkeit von Rkk. zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz zu rechnen. Um wenigstens Klarheit über diese doch kaum zu vermeidenden Rkk. zu haben, benutzt Vf. Anhydride als Lösungsmittel, bei denen die Hydratisierung langsam genug verläuft, um Zeit zu einer Mol.-Gew.-Best. zu lassen, solange noch die Rk. praktisch nicht begonnen hat. In diesem Sinne brauchbar erwiesen sich *Phosphoroxychlorid* und *Stickstofftetroxyd*. In ersterem Lösungsmittel wurde ein Mol.-Gew. von 36, entsprechend der Formel des Dihydrols H_4O_2 erhalten. In N_2O_4 erhielt man bei geringen Konzentrationen Zahlen, die auf H_4O_2 stimmten, während bei weiterem Zusatz von W. die Werte auf kleinere Mol.-Geww. heruntergingen. Dabei schied sich gleichzeitig ein öliges Prod. ab. Auch mit den übrigen untersuchten Lösungsmitteln, *p-Toluidin*, *Monochloressigsäure*, *Cyanamid*, wo Vf. seine Neuberechnungen ausführte, wurden überwiegend auf H_4O_2 stimmende Werte erhalten. Im Gegensatz dazu überwiegt in Schwefelsäure als Lösungsmittel das Molekül H_2O. Bei den nichtanhydrischen Substanzen wurde der Gefrierpunkt nach Ablauf der Rk. bestimmt und das Mol.-Gew. auf den Anfangszustand zurückgerechnet. Vf. vermutet, daß auch in reinem fl. W. überwiegend Moleküle H_4O_2 vorhanden sind. Zwischen der Leitfähigkeit eines Körpers in W. als Lösungsmittel und der Molekulargröße des W. in ihm besteht eine Beziehung derart, daß die eine Größe zunimmt, wenn die andere sich

vermindert. (Gazz. chim. ital. **46**. I. 172—87. 18/3. [Dezember.] 1915. Pavia. Univ.-Inst. f. allgem. Chemie.) Byk.

Guiseppe Oddo, *Über das monomolekulare Wasser und die Existenzmöglichkeit eines monomolekularen Lebens, das von dem heutigen dimolekularen verschieden ist. IV. Mitteilung über das Wasser in seinen verschiedenen Zuständen* (vgl. vorst. Ref.). Aus den FF. und den Kpp. unter Atmosphärendruck, wie sie sich für die verschiedenen Wasserstoffverbb. der Metalloide ergeben, kann man mit Hilfe des periodischen Systems unter Berücksichtigung des Polymerisationsgrades der einzelnen Verbb. die vermutlichen FF. und Kpp. der einzelnen Wasserstoffverbb. im monomolekularen Zustand berechnen. Dabei ergibt sich die folgende Tabelle:

CH_4	NH_3	H_2O	HF
F. −184°; Kp. −160°	F. −135°; Kp. −105°	F. −130°; Kp. −100°	F. −128°; Kp. −91°
SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
F. −138°; Kp. ?	F. −132°; Kp. −85°	F. −122°; Kp. −84°	F. −112°; Kp. −83°
	AsH_3	H_2Se	HBr
	F. −119°; Kp. −55°	F. −102,5°; Kp. −60°	F. −86°; Kp. −65°
	SbH_3	H_2Te	HJ
	F. −88°; Kp. −17°	F. −69°; Kp. −26°	F. −50°; Kp. −35°.

Da hiernach das W. zwischen −100° und −130° fl. sein würde, wenn wir es mit einfachen Molekülen zu tun hätten, so wäre unter Umständen in diesem Temperaturgebiet Leben auf Erden denkbar, da dieses ja bekanntlich an die Existenz von fl. W. geknüpft ist. Sofern nach den Unterss. des Vfs. für Wasserdampf die Anzahl der monomolekularen Teilchen im Gegensatz zu den dimolekularen mit abnehmender Temp. stark zunimmt, wie auch die spontane elektrolytische Dissoziation, dürfte bei der genannten Temp. das W. spontan wieder den fl. Zustand annehmen. Es werden hieran noch einige Betrachtungen über die Edelgase geknüpft, die in ihrem einatomigen Zustand inaktiv sind, bei höherer Temp. aber zweiatomig und damit in einer anderen höher temperierten Welt aktiv sein könnten. (Gazz. chim. ital. **46**. I. 188—200. 18/3. 1916. [Dezember 1915.] Pavia. Univ.-Inst. f. allgemeine Chemie.) Byk.

Anton Skrabal und **Richard Hohlbaum**, *Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. XI. Die Kinetik der Jodatbildung aus Hypojodit bei geringer Jodkonzentration.* (Forts. von Skrabal und Weberitsch, Monatshefte f. Chemie **36**. 237; C. **1915**. II. 219.) Vff. maßen die Geschwindigkeit der Jodatbildung in Hypojoditlaugen bei kleiner Jodionkonzentration und fanden, daß dieselbe von letzterer unabhängig u. der zweiten Potenz der Hypojoditkonzentration direkt u. der Hydroxylionkonzentration umgekehrt proportional ist. Elektrolyte beschleunigen den Vorgang. Die Geschwindigkeitskonstante K_2 wurde zu 2 bei 25°, der Temperaturkoeffizient τ_2 zu 2,5 ermittelt. (Monatshefte f. Chemie **37**. 191—203. 30/5. [20/1.* Graz. Chem. Inst. d. Univ.) Groschuff.

C. Klingbiel, *Beiträge zur Kenntnis von Prof. Gerlachs Ammoniakphosphaten.* Es wird auf einige Literaturangaben hingewiesen, welche in der Mitteilung von Gerlach (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 13; C. **1916**. I. 543) fehlen. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 200. 9/5.) Schönfeld.

C.-E. Guye und **M. Einhorn-Bodzechowski**, *Über die innere Reibung von Quarzfäden bei niedrigen Temperaturen.* Bei Quarz bedingt eine Abkühlung auf

—194° eine dauernde Veränderung der physikalischen oder chemischen Struktur, die sich in einer andauernden Erhöhung des logarithmischen Dekrements äußert. Hat das Dekrement einmal diese Zunahme erfahren, so bleibt sein Wert bei den folgenden Verss. zwischen +20 u. —194° konstant, d. h. in den Temperaturgrenzen, in denen die Verss. der Vff. sich bewegten. Das logarithmische Dekrement nimmt im allgemeinen stark mit der Temp. ab. Es ist bei 0° doppelt so klein wie bei +20°. Beim Herabgehen auf —79° ist die Verminderung geringer, aber doch noch recht beträchtlich, während eine weitere Temperaturerniedrigung nur noch sehr geringe Änderungen bewirkt. Der zweite Elastizitätsmodul des Quarzes nimmt um 2—3% ab, wenn die Temp. von 0 auf —194° sinkt. Bei 0° und bei gewöhnlicher Temp. genügt das logarithmische Dekrement angenähert der Theorie von BOLTZMANN, nach der es unabhängig von der Periode sein soll. Hingegen nimmt das Dekrement bei niedriger Temp. ab, wenn die Periode zunimmt. Doch findet nicht einfach umgekehrte Proportionalität statt. Der Einfluß der Amplitude auf das logarithmische Dekrement ist sehr gering.

Für Glasfäden, die zunächst auf höhere Temp. erwärmt worden sind, nimmt das Dekrement seinen ursprünglichen Wert wieder an, wenn man den Glasfaden nach Abkühlung auf —194° auf Zimmertemp. bringt. Das Dekrement bewahrt, wenn es sich einmal eingestellt hat, einen mit der Zeit unveränderlichen Wert für eine bestimmte Temp. Es ist auch hier einigermaßen unabhängig von der Amplitude der Schwingungen. Auch bzgl. des Temperatureinflusses auf das Dekrement verhalten sich die Glasfäden wesentlich wie die Quarzfäden. Im Gegensatz zum Verhalten des Quarzes nimmt der zweite Elastizitätsmodul des Glases um etwa 3% zu, wenn man die Temp. von 0 auf —194° erniedrigt.

Die Gesamtheit der Verss. spricht nicht für die Annahme, nach der die innere Reibung bei sehr niedrigen Tempp. schließlich ganz verschwinden sollte. Vielmehr scheint bei tiefen Tempp. überhaupt eine ganz andere Erscheinung vorzuliegen als bei höheren. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **41**. 287—311. 15/4. 376—400. 15/5. 457—68. 15/6.) BYK.

E. Ramann, Seb. März, K. Biesenberger und **A. Spengel**, *Über den Basenaustausch der Silicate.* I. Abhandlung: **E. Ramann** und **A. Spengel**, *Austausch der Alkalien und des Ammons von wasserhaltigen Tonerdealkalisilicaten (Permutiten).* (Vgl. GANS, Jahrb. preuß. geol. Landesanst. **1902**. 1; **1906**. 63; C. **1906**. II. 1731; Int. Mitt. f. Bodenkunde **3**. 529 [1913]; Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1913**. 699; **1914**. 273. 365; C. **1914**. I. 286. 2200; II. 431; GÜNTHER SCHULZE, Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 168; C. **1915**. I. 1293.) Als Ausgangsmaterial diente *Natriumpermutit* der Permutit-A.-G. in Berlin, welches zur Reinigung so lange direkt mit 10%ig. NaCl-Lsg.behandelt wurde, bis Ca in der Lsg. nicht mehr nachweisbar war. Schneller erfolgt die Reinigung, wenn das Rohpermutit zunächst mit 10%ig. Ammoniumnitratlsg. behandelt und dann das dabei gebildete Ammoniumpermutit in die Natriumverb. zurückverwandelt wird. *Natrium-*, *Kalium-* und *Ammoniumpermutit* tauschen unter der Einw. entsprechender Salzlsgg. (Chloride, Sulfate, Nitrate von Na, K, NH_4) Alkalien und Ammonium in äquivalenten Mengen aus. Die Zus. der Endkörper beim Basenaustausch ist von der Gesamtkonzentration der Lsgg. unabhängig. Der Austausch der Kationen erfolgt bei Einw. von Neutralsalzen unabhängig u. unbeeinflußt von den vorhandenen Anionen. Der *Basenaustausch bei den Permutiten* beruht auf chemischen Vorgängen (Ionenrkk.). Für die *natürlichen permutitähnlichen Silicate* ist dasselbe anzunehmen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **95**. 115 bis 128. 5/5. [23/1.] München. Univ., forstl. Versuchsanstalt.) GROSCHUFF.

H. J. van Leeuwen, *Die Instabilität des Bohr-Debyeschen Wasserstoffmoleküls und die Dispersion von Wasserstoff.* (Vgl. DEBYE, Sitzungsberichte. München

1915. 1.) Das Modell von DEBYE gibt zwar die richtige Dispersion, ist aber instabil. Führt man gewisse naheliegende kinematische Bedingungen zur Stabilisierung des Moleküls ein, so erhält man eine mit der Erfahrung schlecht stimmende Dispersion. Beschränkt man die Bewegung des Moleküls im Sinne der Annahmen von BOHR (Philos. Magazine [6] **26**. 857; C. **1913**. II. 2018), so bleibt die Dispersion zunächst überhaupt unbestimmt. (Physikal. Ztschr. **17**. 196—98. 15/5. [3/4.].) BYK.

Carl Benedicks, *Eine thermoelektrische Methode für das Studium der allotropen Umwandlungen der Metalle.* (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik **13**. 56—65. — C. **1916**. I. 1221.) BYK.

Wilhelm Prandtl, *Über die Oxydation von Manganosalz zu Manganisalz durch salpetrige Säure. Vorläufige Mitteilung. Manganosalze* (Chlorid oder Sulfat) werden in wss. Lsg. durch salpetrige S. ($NaNO_2$ und HCl oder Oxalsäure) zu *Manganisalzen* oxydiert; letztere können dann als Manganichlorid oder intensiv gefärbtes Manganioxalat nachgewiesen werden. Die Leichtigkeit, mit der die Oxydation erfolgt, ist um so bemerkenswerter, als umgekehrt salpetrige S. die höheren Oxydationsstufen des Mangans zu Manganosalz reduziert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1613—14. 22/7. [4/7.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wissenschaften.) SCHMIDT.

Elwood Haynes, *Stellit.* Damit bezeichnete Vf. eine im Jahre 1899 von ihm zuerst hergestellte Legierung aus Co und Cr, die sich bei Gehalten an Cr von 10 bis 25% durch große Härte und Zähigkeit auszeichnet; die Farbe der Legierung liegt zwischen der von Stahl und Ag. Außerdem zeichnet sich diese Legierung durch vollständige Widerstandsfähigkeit gegen oxydierende Einww. trockner oder feuchter Luft bei allen Tempp. unterhalb Rotglut aus. Im Jahre 1911 gelang es Vf., durch Zusatz von Wo oder Mo, oder beider, zu der Co-Cr-Legierung noch größere Härte zu erzielen, die auch bei Rotglut bestehen bleibt. Die physikalischen Eigenschaften dieser Legierungen und deren Anwendungen zur Bearbeitung von Stahl u. a. werden kurz erörtert. (Chem. News **113**. 162. 7/4.) RÜHLE.

T. Heurlinger, *Zur Theorie des Wechselstrom-Gleichstromeffektes und der elektrischen Nachwirkung im Wismut.* Infolge der galvano- und thermomagnetischen Erscheinungen sind im transversalen Magnetfelde ein Wechselstrom-Gleichstromeffekt u. eine elektrische Nachwrkg. von derselben Größenordnung wie die beobachteten zu erwarten. Die theoretisch zu erwartenden Effekte werden angenähert berechnet u. mit den beobachteten verglichen. Dabei ergibt sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung. (Physikal. Ztschr. **17**. 221—27. 1/6. [April]. Lund.] BYK.

E. Salkowski, *Über das Verhalten einiger Metalle zu wasserstoffsuperoxydhaltigen Säuren.* Unterss. über die *Löslichkeit von Metallen in H_2O_2-haltigen SS.* haben ergeben, daß in H_2O_2-haltiger HCl l. sind: Kupfer, (Blei), Wismut, Nickel, Gold, Platin und Antimon, unl. dagegen Silber und Quecksilber. In verd. H_2SO_4 + H_2O_2 sind l.: Cu, Ag, (Hg), Ni, Bi, unl.: Sn, Pb, Au, Pt und Sb. In H_2O_2-haltiger Essigsäure sind l.: Cu, Ag, Hg, Pb, Bi, unl.: Sn, Ni, Au und Pt. Bei manchen Metallen kann man zweifelhaft sein, ob man sie als l. oder unl. bezeichnen soll, weil das Reaktionsprod. unl. oder swl. ist. Der Ausdruck „löslich" deckt sich also nicht immer mit praktisch brauchbarer Löslichkeit. Der Vf. weist darauf hin, daß man auf Grund der mitgeteilten Beobachtungen von H_2O_2 in der Analyse und Technik bei Metalltrennungen eine umfangreichere Anwendung machen könnte, als es bisher schon geschieht. (Chem.-Ztg. **40**. 448—49. 20/5. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. Univ. Berlin.) JUNG.

de Broglie, *Über äußerst durchdringungsfähige, der K-Serie des Wolframs angehörende Strahlungen und über die X-Strahlenspektren der Schwermetalle.* (Vgl. Journ. de Phys. **1914**. Februar.) Außer den schon mitgeteilten zahlreichen Linien, welche das Spektrum von *Wolfram*antikathoden bei Anwendung der Methode des drehenden Krystalles liefert, konnte in der COOLIDGE-Röhre eine Gruppe von Linien äußerst hoher Frequenz, die der noch nicht bekannten K-Strahlung des Wolframs entspricht, nachgewiesen werden. Die neuen Linien haben ein Durchdringungsvermögen, wie es bisher bei Strahlen aus Röntgenröhren noch nicht bekannt gewesen ist; sie liegen in demselben Spektralbezirk wie die durchdringenden γ-Strahlen des Ra B. Man beobachtet ferner in dem von der glühenden Antikathode einer COOLIDGE-Röhre ausgesandten Spektrum ein Duplett, das der L-Strahlung eines Elementes anzugehören scheint, dessen Atomzahl etwa 86 betragen würde, und das auf die Ra-Emanation folgen müßte.

Frühere Resultate von Unterss. über die durch Spektralanalyse von sekundären X-Strahlen erhaltenen Spektren von schweren Elementen (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1493; C. **1914**. II. 292) sind durch Messungen von größerer Genauigkeit bestätigt worden; die dort erhaltenen Atomzahlen der Elemente *Quecksilber*, *Thallium*, *Blei* und *Wismut* verändern sich nicht. Für die Atomzahlen des *Thoriums* u. *Urans* ergaben sich die Werte 90 u. 92. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 596—97. [17/4.].) BUGGE.

L. Hahn und **S. Kyropoulos**, *Die Legierungen des Mangans mit Gold.* Zur Aufnahme des Zustandsdiagramms schmolzen Vff. aluminothermisches Mn (91,7%ig; F. 1267°) von KAHLBAUM und Feingold (F. 1061°) in Porzellanrohren unter N_2 zusammen. Da Porzellan von den Schmelzen stark angegriffen wird, wurden die Schmelzen (20 g) stets nur kurze Zeit über 1300° erhitzt und, falls die Mischung nach mkr. Unters. nicht hinreichend war, nochmals umgeschmolzen. Die Ergebnisse stimmen mit den Angaben von PARRAVANO u. PERRET (Gazz. chim. ital. **45**. I. 293; C. **1915**. II. 688) bis etwa 65% Au im allgemeinen überein. Bei den Mn-reicheren Legierungen ist dagegen keine Übereinstimmung vorhanden; Vff. führen dies darauf zurück, daß diese Autoren weniger reines Mn (von DE HAËN) benutzten. Mn und Au geben Mischkrystalle, anscheinend ohne Mischungslücke, mit einem Maximum bei 50 At.-% (= 78,2%) Au und 1195° und zwei Minima bei ca. 60,5% und 1065°, bezw. 91,5% u. 945°. Die Härte (nach MOSZ bestimmt) zeigt bei etwa 50 At.-% Au ebenfalls ein Maximum, sowie ein Minimum in der Nähe von 60,5% Au und bei reinem Gold. — Kocht man Mn mit W., so bildet sich Mangansuperoxyd; bei Ggw. von HCl entwickelt sich Cl_2. Sieht man von dieser störenden Nebenrk., welche zur teilweisen Auflösung von Au führt, ab, so ist das *Verhalten der Au-Mn-Legierungen gegen Salzsäure* im ganzen ähnlich wie das der Au-Ag- und Au-Cu-Legierungen gegen HNO_3 (TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. **90**. 297; C. **1915**. I. 518). (Ztschr. f. anorg. Ch. **95**. 105—14. 5/4. [3/1.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.) GROSCHUFF.

Leslie Aitchison, *Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Stahllegierungen.* (Vergl. Journ. Chem. Soc. London **107**. 1531; C. **1916**. I. 315.) Feine Späne von Stahllegierungen wurden in der Kälte mit 10%ig. H_2SO_4 stehen gelassen; nach einiger Zeit wurden in den Filtraten Fe und das andere Metall bestimmt. Bei *Vanadinstahl* wurde V erst von 5,84% ab aufwärts im Filtrat gefunden; hieraus dürfte folgen, daß das Carbid überhaupt nicht von der S. angegriffen wird, wohl aber die nach dem Sättigen des Carbids entstehende feste Lsg. *Chromstahl* enthält das Cr im Carbid und in fester Lsg.; das Carbid wird ein wenig, bei hohem Cr-Gehalt fast gar nicht angegriffen. *Wolframstahl* gibt erst oberhalb der Sättigung

des Carbids W an die S. ab; Unterschiede in der Hitzebehandlung des Stahls scheinen einen deutlichen Einfluß auf die Konstitution der Legierung zu haben. Nach Unterss. von ARNOLD und READ tritt Ni erst oberhalb 8% in das Carbid, dementsprechend geht bei Einw. von H_2SO_4 auf *Nickelstahl* das ganze Ni bei 3% Ni mit der festen Lsg. in die S.; da mit wachsendem C-Gehalt mehr Ni im Verhältnis zu Fe gel. wird, dürfte das Carbid nicht angegriffen werden. *Kobaltstahl* mit etwa 0,7% C gibt erst bei 5,50% Co Spuren von Co an die S. ab; aus Co-reichen Stahlen wird Graphit abgeschieden, und fast das ganze Co gel. In *Manganstahl* mit kleinem C-Gehalt ist das Carbid beständig, bei größerem C-Gehalt wird es aber sicher angegriffen. Höchstwahrscheinlich sind die Carbide der Legierungen viel beständiger, als das reine Eisencarbid. Besteht die *Korrosion* in einer Kettenwirkung, so müssen die Carbide die Kathoden, die festen Lsgg. die Anoden sein. Um rostfreie Stahle zu erzeugen, muß man darauf hinwirken, die Potentiale der festen Lsgg. möglichst klein zu machen. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 288—98. März. [3/2.] Sheffield. Univ. Metallurg. Abt.) FRANZ.

Organische Chemie.

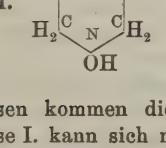
Arthur Marshall und **Gordon Peace**, *Der Dampfdruck des Glyceryltrinitrats (Nitroglycerins)*. (Vergl. Journ. Soc. Chem. Ind. **23**. 158; C. **1904**. I. 1462.) Der Dampfdruck (p) des *Nitroglycerins* wurde durch Überleiten von trockner Luft über trocknen, gepulverten *Cordit* und Wägung des fortgeführten und bei 0° kondensierten Nitroglycerins bestimmt. Einige in mm ausgedrückten Werte seien hier angeführt:

$t°$	20,0	40,0	60,0	80,0	93,3
p mm	0,000 26	0,0025	0,0188	0,098	0,29.

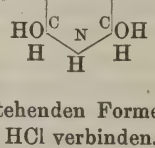
Die anwesende Schießbaumwolle hat kaum einen Einfluß auf den Dampfdruck (CHIARAVIGLIA, Corbino, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **24**. 247; C. **1915**. I. 1029). (Journ. Chem. Soc. London **109**. 298—302. April. [7/1.].) FRANZ.

C. H. Sluiter, *Die Konstitution der Chloride des Formaldoxims und die Stärke der Basen, aus denen sie hervorgehen. Formaldoxim* bildet mit HCl ein Salz, das 1 Mol. Oxim und 1 Mol. HCl enthält. Das Salz entwickelt HCl und verwandelt sich schließlich im Vakuum in ein Salz, das 3 Mol. Oxim auf 1 Mol. HCl enthält. Die Stärke der zugrundeliegenden Basen wurde durch Best. der Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat und der Inversionsgeschwindigkeit der Saccharose ermittelt (vgl. Tabelle im Original). Beim Verlust von HCl findet eine molekulare Umwandlung der Basen und eine Abnahme ihrer Stärke statt. Für die Basen kommen die nebenstehenden Formeln I. oder II. in Betracht. 1 Mol. der Base I. kann sich mit 3 Mol. HCl verbinden. Die Formel II. entspricht dem Chlorid 3 Mol. Oxim + 1 Mol. HCl. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **36**. 1—23. [8/2.] Bois-Duc.) SCHÖNFELD.

I.



II.



N. Kishner, *Über die Reduktion von Indigo mittels Triäthylphosphin.* (Vorlesungsversuch.) Triäthylphosphin vermag *Indigblau* zu *Indigweiß* zu reduzieren, selbst in Ggw. von Luft. Eine wss. Lsg. des Na-Salzes der Indigosulfosäure färbt

sich beim Schütteln mit einigen Tropfen Triäthylphosphin zunächst olivgrün, dann citronengelb; beim Stehen färbt sich die Lsg. wieder blau. Säuert man die Lsg. vor dem Zusatz des Triäthylphosphins mit H_2SO_4 an, so entfärbt sie sich bei Ausführung des Versuchs vollständig und wird bei Einw. von O oder H_2O_2 wieder blau. Schüttelt man die alkal. Lsg. des Na-Salzes der Indigosulfosäure mit Triäthylphosphin, so färbt sie sich zunächst violett, dann orange. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 2129—32. 16/1. Chem. Lab. Univ. SCHANIAWSKI. Moskau.) SCHÖNF.

A. P. N. Franchimont und **J. V. Dubsky**, *Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung von reiner Salpetersäure auf aliphatische Iminoverbindungen.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **21**. 207; C. **1912**. II. 1428.)

Nachzutragen ist folgendes: *Iminodiacetimid*, $NH{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}CH_2$; Nadeln aus CH_3OH; beginnt bei 212° sich zu zers.; Zersetzungsp. 218—220°. — *Nitroiminodiacetimid*; zll. in Essigester; l. in Aceton, CH_3OH, A., wl. in Ä. und Bzl., fast unl. in W. — *Hydrojodid des Iminodimethylacetats*, $C_6H_{12}O_4NJ$, aus HJ und Iminodimethylacetat in absol. CH_3OH; hexagonale Krystalle; zers. sich bei 185°. — *Methyliminodimethylacetat*, erhalten durch Behandeln von Iminodimethylacetat mit Methylsulfat; Kp_{13} 114,5—115,5°; Kp_{33-34} 126—128,5°. — *Methyliminodiacetamid*, B. aus Methyliminodimethylacetat u. methylalkoh. NH_3 bei 0°; F. 162—163° (bezw. 168—169°); swl. in k. Essigester, Aceton, Ä., PAe., Chlf., Bzl.; ll. in absol. A., CH_3OH, k. W.; die wss. Lsg. reagiert schwach alkal. — *Hydrochlorid*, $C_5H_{11}O_2N_3{\cdot}HCl$; Nadeln (aus der wss. Lsg. mit A. u. Ä.); zers. sich bei 190—200°. — *Nitrat*; Nadeln, zers. sich bei 178—180°. — *Nitrat der Iminodiessigsäure* (vgl. HEINTZ, Ann. Chim. et Phys. **136**. 218), B. aus Iminodiessigsäure u. reiner HNO_3 im Vakuum; sintert bei 80—100°; schm. bei 130—135°; beginnt bei 145° zu schäumen; färbt sich oberhalb 160° braun; unl. in Ä., Bzl. und Essigester; ll. in k. W. — *Nitroiminodiessigsäure*, unl. in Chlf. und Bzl., l. in Aceton, Essigester, CH_3OH, A., W.; die wss. Lsg. reagiert stark sauer gegenüber Turnesol, schwach sauer gegenüber Kongo. — *K-Salz*, $C_4H_4O_6N_2K_2 + H_2O$, Krystalle (aus W. + A.); zers. sich bei 195°. — *Monokaliumsalz*, Prismen aus W. — *Nitrat des Iminodiessigsäuredimethylesters*, l. in h. absol. A., swl. in Essigester. — *Nitroiminodiessigsäuredimethylester*, l. in Essigester u. k. A., swl. in Ä. — *Nitrat des Iminodiacetonitrils*, F. 130—140° unter Zers.; l. in CH_3OH und Aceton; wl. in k. A., Ä., Äthylacetat und Bzl. — *Nitroiminodiacetonitril*, F. 100—101°; F. der wiedererstarrten M. 104—105° unter geringer Zers.; wl. in Bzl., Ä., absol. A., Essigester; swl. in W. u. Chlf., unl. in PAe. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **36**. 80—109. [18/3.].) SCHÖNFELD.

N. Simowski, *Über die Oxydation von 2,3-Hypogäasäure mit Permanganat in alkalischer Lösung und mit Caroschem Reagens.* Bei der Oxydation von 20 g *2,3-Hypogäasäure*, $CH_3(CH_2)_{12}CH:CH{\cdot}COOH$, in alkal. Lsg. mit $KMnO_4$ erhielt Vf. 3 g *2,3-Dioxypalmitinsäure*, $CH_3(CH_2)_{12}CHOH{\cdot}CHOH{\cdot}COOH$; Nadeln (aus Ä.); F. 125 bis 127°; E. 123—121°; 100 Tle. A. lösen 1,43 g S. bei 19°; 100 Tle. Ä. lösen bei 18° 0,15 g S. — Bei der Oxydation der Hypogäasäure mit CAROschem Reagens bildet sich eine *Dioxypalmitinsäure* vom F. 105—106,5°; E. 102,5—100°; 100 Tle. A. lösen 7,94 Tle. der S. bei 19°; 100 Tle. Ä. lösen bei 18° 1,39 Tle. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 2121—24. 16/1. Chem. Lab. Univ. Charkow.) SCHÖNFELD.

I. Afanassjewski, *Über die Oxydation der 6,7-Ölsäure und der 6,7-Elaidinsäure mit Permanganat in alkalischer Lösung und mit Caroschem Reagens.* Bei der Oxydation der *6,7-Ölsäure* (*Petroselinsäure*), F. 30—33°, mit CAROschem Reagens bildet sich eine *Dioxystearinsäure* vom F. 96—99°; E. 92—90°, Krystalle aus Ä. (vgl. VONGERICHTEN, KÖHLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1638; C. **1909**. II. 12).

Dieselbe S. entsteht bei der Oxydation der *6,7-Elaidinsäure* (F. 52—54°, E. 45—42°) mit Permanganat. Die Oxydation der Elaidinsäure mit CAROschem Reagens führt zur B. einer *Dioxystearinsäure* vom F. 120—123°, E. 116—114°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 2124—27. 16/1. Chem. Lab. Univ. Charkow.) SCHÖNFELD.

Emil Fischer und **Lukas von Mechel**, *Bildung aktiver, sekundärer Aminosäuren aus Halogensäuren und primären Aminen.* Es wurde geprüft, ob durch *Einw. von Methylamin auf die aktiven Halogensäuren* dieselben aktiven Methylaminosäuren erhalten werden, die aus den gewöhnlichen aktiven Aminosäuren mit Hilfe der Toluolsulfoverbb. gewonnen werden. Die Verss. wurden mit aktiver α-Brompropionsäure, α-Bromisocapronsäure und α-Bromhydrozimtsäure angestellt. Ein Vergleich ergab Übereinstimmung der Prodd. mit dem aktiven Methylalanin, Methylleucin und Methylphenylalanin. Die nachstehende Zusammenstellung zeigt, daß die *Umsetzung der drei Halogensäuren mit Ammoniak und Methylamin sterisch in gleicher Art verläuft:*

l-α-Brompropionsäure $\xrightarrow{+ NH_3}$ l-Alanin; $\xrightarrow{+ CH_3.NH_2}$ l-N-Methylalanin

d-α-Bromisocapronsäure $\xrightarrow{+ NH_3}$ l-Leucin; $\xrightarrow{+ CH_3.NH_2}$ l-N-Methylleucin

d-α-Bromhydrozimtsäure $\xrightarrow{+ NH_3}$ l-Phenylalanin; $\xrightarrow{+ CH_3.NH_2}$ l-N-Methylphenylalanin

Beim Vergleich mit den Tatsachen, daß Ammoniak auf die Ester der Halogensäuren sterisch ebenso wirkt, wie auf die SS. selbst, und daß bei Umsetzung von l-Brompropionsäureäthylester mit Phthalimidkalium ein Phthalyl-l-alaninäthylester von gleicher Konfiguration erhalten wurde, ergibt sich eine beachtenswerte Übereinstimmung in der Konfiguration aller der Prodd., die beim Austausche von Halogen mit Methylamin und Ammoniak unter den verschiedensten Bedingungen aus den aktiven Halogensäuren entstehen. Um zu prüfen, ob hier eine allgemeine Erscheinung vorliegt, wurde die Wechselwirkung der aktiven Halogensäuren mit Benzylamin untersucht. Da die Synthese des gebildeten *N-Benzylalanins* und *N-Benzylphenylalanins* über die Konfiguration der Prodd. keinen Aufschluß gibt, wurde versucht, die gleichen Körper aus aktivem Alanin und Phenylalanin über die Toluolsulfoverbb. herzustellen, was aber nicht erreicht wurde. Die Benzylierung der Toluolsulfaminosäuren in Ggw. von Alkali in wss. oder alkoh. Lsg. gelang nicht, dagegen ließ sich der Äthylester des Alaninderivats in dieser Weise benzylieren und der ölige Ester gab beim Verseifen ein krystallisiertes *Toluolsulfobenzylalanin*. Das in analoger Weise erhaltene *p-Toluolsulfobenzylglykokoll* läßt sich durch Spaltung mit konz. HCl in essigsaurer Lsg. in *Benzylglykokoll* umwandeln. Beim Alaninderivat wurde bei der Spaltung in geringer Menge optisch-inaktives Benzylalanin erhalten.

Experimenteller Teil. *l-N-Methylalanin*, erhalten durch Versetzen von l-α-Brompropionsäure mit 33%ig. Methylaminlsg. unter Eiskühlung und 2-tägiges Stehenlassen des Gemisches bei Zimmertemp.; $[\alpha]_D^{20} = -5{,}92°$ (0,1564 g gel. in W. zu 1,8883 g). — *l-N-Methylleucin*, analog erhalten aus α-Bromisocapronsäure und 33%ig. Methylaminlsg.; $[\alpha]_D^{20} = -19{,}77°$ (0,0916 g gel. in W. zu 4,3209 g); $[\alpha]_D^{18} = +19{,}77°$ (0,0858 g gel. in W. zu 4,3584 g). — *l-N-Methylphenylalanin*, erhalten aus α-Bromhydrozimtsäure mit wss. Methylamin, feine, verfilzte Nadeln aus der 40-fachen Menge h. W.; $[\alpha]_D^{18} = +48{,}87°$ (0,0636 g gel. in alkal. Lsg. z

5,4323 g); $[\alpha]_D^{20} = +48{,}01^0$ (0,0607 g gel. in alkal. Lsg. zu 5,4334 g). — *Aktives N-Benzylalanin*, $C_7H_7 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, erhalten durch langsames Versetzen einer Lsg. von 2 g *l-α-Brompropionsäure* in 8 ccm trocknem Ä. mit einem Gemisch von 5 g Benzylamin und 10 ccm Ä.; sehr feine, verfilzte Nädelchen aus wenig h. W.; $[\alpha]_D^{20} = -3{,}4^0$ (0,0952 g gel. in 5-n. HCl zu 4,3466 g); sintert im Capillarrohr von 250° an und schm. bei raschem Erhitzen gegen 270° unter Aufschäumen; ll. in W., wl. oder unl. in organischen Lösungsmitteln. Die Salze mit Mineralsäuren sind in W. ll.; wl. in W. ist das Phosphorwolframat. Kupfersalz, erhalten in mikroskopischen, derben, hellblauen Nädelchen aus der schwach ammoniakal. Lsg. der Aminosäure mit $CuSO_4$.

N-Benzylphenylalanin, $C_7H_7 \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, erhalten durch Versetzen einer trocknen, äth. Lsg. von *d-α-Bromhydrozimtsäure* mit einem Gemisch von Benzylamin und Ä., 4-tägiges Stehenlassen der Mischung bei Zimmertemp., Lösen des abgesaugten und mit Ä. gewaschenen gebildeten Nd. in wss. Ammoniak u. Verdampfen unter vermindertem Druck; feine Nadeln; sintert gegen 215°, färbt sich gelb und schm. gegen 225° (korr.) unter Zers.; $[\alpha]_D^{18} = +17{,}79^0$ (0,1991 g gel. in $^4/_{10}$-n. NaOH zu 3,2713 g); $[\alpha]_D^{18} = +17{,}58^0$ (0,1941 g gel. in $^4/_{10}$-n. NaOH zu 3,2683 g); wl. in h. W. und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Nitrat, farblose Nädelchen aus schwach salpetersaurem W.; Hydrochlorid, zwl. in W.; Kupfersalz, hellblaues, in W. swl. Krystallpulver.

p-Toluolsulfoglykokolläthylester, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, erhalten durch Versetzen einer wss. Lsg. von 20 g Glykokollesterhydrochlorid mit einer äth. Lsg. von 24 g p-Toluolsulfochlorid u. etwa 3-stünd. Schütteln des Gemisches unter allmählicher Zugabe von 15 g trocknem Natriumcarbonat; Krystalle vom F. 64—66° (nach vorherigem Sintern) aus Lg.; ll. in A., Ä. und Aceton; schwerer l. in Lg.; swl. in W.; isomer mit dem Äthylester des Benzolsulfosarkosins (JOHNSON, MC COLLUM, Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 60; C. **1906**. I. 754). — *p-Toluolsulfo-N-benzylglykokoll*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$, erhalten durch 2-stünd. Erwärmen von p-Toluolsulfoglykokollester (1 Mol.), Benzylbromid (1,1 Mol.) und so viel einer alkoh., etwa 10%ig. Kalilauge, als 1 Mol. KOH entspricht, Versetzen des Gemisches mit W. und direkte Verseifung des ausgefällten Öles; schm. nach vorherigem Sintern bei 141° (korr.); ll. in A., Aceton, Chlf., Essigäther u. w. Bzl. l. in Ä.; wl. in Lg. und W.; gibt bei 12-stünd. Erhitzen mit Eg. und konz. HCl (D. 1,19) im geschlossenen Rohr auf 100° und starkem Eindampfen der gelblichen Lsg. unter vermindertem Druck *N-Benzylglykokollhydrochlorid*, das im wesentlichen in seinen Eigenschaften den Angaben von MASON und WINDER entsprach (Journ. Chem. Soc. London **65**. 189; C. **94**. I. 767).

p-Toluolsulfo-d-alaninäthylester, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, erhalten durch 2-stünd. Kochen von p-Toluolsulfo-d-alanin mit 3%ig., alkoh. HCl am Rückflußkühler; Krystalle vom F. 65—66° aus h. Lg.; $[\alpha]_D^{20} = -34{,}2^0$ (0,1019 g gel. in absol. A. zu 3,2247 g); ll. in A., Ä., Aceton, Bzl., Tetrachlorkohlenstoff; wl. in PAe. — *p-Toluolsulfo-N-benzyl-d-alanin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$; in analoger Weise wie das Glykokollderivat erhalten; Krystalle der Zusammensetzung $C_{17}H_{19}O_4NS + {}^1/_2 C_8H_{10}$ aus Xylol; KW-stofffreie Krystalle aus Lg.; $[\alpha]_D^{20} = -3{,}80^0$ (0,1012 g gel. in absol. A. zu 2,0713 g); schm. bei 79—80° zu einer trüben Fl., die bei 82° klar wird; ll. in A., Ä., Aceton, Essigäther; schwerer l. in Bzl., Xylol, Chlf.; zwl. in Lg. und PAe.; etwas l. in h. W.; die Lsg. des Ammoniumsalzes gibt mit $CaCl_2$, $BaCl_2$ und $AgNO_3$ farblose, amorphe Ndd., die beim Erhitzen der Lsg. schm.; gibt bei Spaltung mit HCl geringe Mengen optisch-inaktives Benzylalanin.

Perbromid des Leucinhydrobromids, erhalten durch Zugabe von 1 ccm Brom zu einer Lsg. von 1 g d-Leucin in 20 ccm Bromwasserstoff von 48% unter Kühlung

mit Eis-Kochsalzmischung und Umschütteln; gelbrote Nadeln; enthält auf 1 Mol. Leucin nur 2 Bromatome, von denen eins als Bromwasserstoff gebunden ist; riecht nach Brom, das langsam entweicht; entwickelt beim längeren Aufheben im Vakuumexsiccator bei Zimmertemp. viel Bromwasserstoff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1355—66. 24/6. [6/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

G. Hager und **J. Kern**, *Der Einfluß verschieden großer Wassermengen auf die Zersetzungen des Kalkstickstoffs und die Bildung von Dicyandiamid.* Es sind Verss. über den Einfluß verschieden hoher Wasserbeimengungen auf die Zers. des Kalkstickstoffs ausgeführt worden. Dabei hat sich gezeigt, daß 100 g Kalkstickstoff durch 5 g H_2O nach 7-monatlichem Lagern kaum eine Zers. erfahren hat, bei Zugabe von 10 g H_2O ist die eingetretene Veränderung noch eine geringe, der Gehalt an Dicyandiamid beträgt 0,87% gegenüber dem berechneten von 0,46%, bei Zugabe von 15 g H_2O ist der Gehalt an Dicyandiamid auf 1,13% gestiegen. Bei Zusatz von 25 g H_2O wurde beobachtet, daß sich in den ersten Tagen nur geringe Mengen Dicyandiamid bilden, daß die Mengen aber im Laufe von 4 Monaten auf 2,43% u. weiterhin beträchtlich steigt. Bei Zusatz von 50 g H_2O fand eine sehr vollständige Umsetzung des Cyanamids in Dicyanamid statt. Aus diesen Verss. kann man ersehen, wie bedenklich es ist, einmal feucht gewordenen Kalkstickstoff nach längerem Lagern zu verwenden. Gegen sofortige Verwendung ist nichts einzuwenden, da die Umwandlung nur allmählich verläuft. Die Verwendnng von W. zur Herst. eines gekörnten Prod. ist bei größeren Wassermengen höchst bedenklich. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 221—23. 6/6. [27/4.] Landwirtsch. Versuchsstation Kempen.) JUNG.

P. N. Raikow, *Beitrag zu der Frage nach den chemischen Prozessen bei der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Amidoverbindungen.* (Vgl. S. 315.) Es wird eine neue Ansicht über den chemischen Verlauf des *Reduktionsprozesses* der *Nitroverbb.* mitgeteilt, welche auf der bekannten Tatsache der hydrolytischen Spaltung der Salze schwerer Metalle und auf der Regenerierung derselben Salze durch die Wrkg. von Eisen auf die hydrolytisch gespaltene S. beruht. Da dadurch ein Kreisprozeß entsteht, ist es erklärlich, wie bei dem Reduktionsprozeß der Nitroverbb. im Großbetrieb die Reduktion mit etwa 4% der theoretisch erforderlichen Menge S. vollendet werden kann. Dabei ist die Annahme der Beteiligung basischer Salze oder katalytischer Wrkg. der $FeCl_2$ ganz überflüssig. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 239—40. 20/6. [4/5.] Chem. Lab. Univ. Sofia.) JUNG.

J. P. Wibaut, *Über den Ersatz des aromatisch gebundenen Halogens durch die Aminogruppe unter dem Einfluß von fein verteiltem Nickel.* Leitet man ein Gemisch von NH_3-Gas und *Chlorbenzol*dampf über auf 300° erhitzte, mit fein verteiltem *Ni* gefüllte Röhren, so bildet sich etwas *Anilin*. Wahrscheinlich bildet sich bei dieser Rk. auch etwas *Benzol*. Analog verhält sich *Brombenzol*. — *o-Chlortoluol* + NH$_3$ liefert beim Überleiten über Ni bei ca. 300° sehr kleine Mengen *o-Toluidin*. — Verss. mit reduziertem Cu, mit Thoriumoxyd usw. ergaben negative Resultate. (Chemisch Weekblad **13**. 459—63. 22/4. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

Joachim Biehringer und **Wilhelm Borsum**, *Über die Tautomerie der Nitrosylschwefelsäure* (*Nitrosulfonsäure*). *Dimethylanilin* reagiert mit *Nitrosylschwefelsäure* unter B. von *p-Nitroso-* und *p-Nitrodimethylanilin*. Die S. HSO_5N ist als eine tautomere Verb. aufzufassen, welche 2 in konz. schwefelsaurer Lsg. nebeneinander existenzfähige Formen ($HO \cdot SO_2 \cdot NO_2$ = *Nitrosulfonsäure* und $HO \cdot SO_3 \cdot O \cdot NO$ = Nitrosylschwefelsäure) aufweist. Beide Formen befinden sich in der konz. H_2SO_4

Lsg. im Gleichgewicht, welches sich mit der Temp. verschiebt. Es wurde die Einw. der Nitrosylschwefelsäure auf Dimethylanilin bei 10—15° und bei 28—30° untersucht. Vom Dimethylanilin wurden verwandelt: 1. bei 10—15°: in p-Nitrodimethylanilin 8,33%, in p-Nitrosodimethylanilin 71,45%; 2. bei 28—30°: in die Nitroverb. 42,85%, in die Nitrosoverb. 39,33%. Die Nitrosylschwefelsäure scheint also bei niedrigerer, die Nitrosulfonsäure bei höherer Temp. die beständigere Form zu sein. — Nitrosodimethylanilin liefert mit Nitrosylschwefelsäure nur ganz geringe Mengen Nitrodimethylanilin; es kann also nicht angenommen werden, daß die B. des Nitrodimethylanilins auf einer Oxydation der Nitrosoverb. beruhe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1402—6. 24/6. [24/5.] Chem. Lab. Techn. Hochschule. Braunschweig.)

SCHÖNFELD.

Karl Lederer, *Versuch zur Darstellung optisch-aktiver Tellurverbindungen. Über Phenyl-p-tolyltellurverbindungen.* Diaryltelluroniumdihalogenide geben mit GRIGNARDschen Lsgg. Triaryltelluroniumverbb.; so entsteht bei der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Di-p-tolyltelluroniumdichlorid ein Gemisch von *Di-p-tolylphenyltelluroniumchlorid* und *-bromid*, die zur Reinigung in das entsprechende *Jodid* übergeführt werden. Die Reduktion dieser Verb. führt zu dem *Phenyl-p-tolyltellurid*:

$$(CH_3 \cdot C_6H_4)_2Te\langle^{C_6H_5}_{Hlg} + C_6H_5 \cdot MgBr = CH_3 \cdot C_6H_4\rangle Te^{C_6H_5} + MgHlgBr + C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3.$$

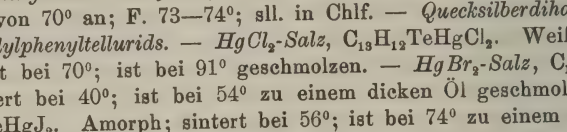
Dieses gemischte Tellurid verbindet sich mit Chlor, Brom und Jod wie die früher beschriebenen Telluride. Das Dibromid geht mit NaOH oder NH_3 in das Oxyd über. Das Dichlorid u. Dibromid lösen sich in W. u. geben basische Salze, die aber in Form ihrer Anhydride, $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Te(C_6H_5)(Cl)]_2O$, erhalten werden. Die wss. Lsg. des Chlorids gibt mit Kaliumjodid das basische Jodid, das in Form des Hydrats, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Te(C_6H_5)(J) \cdot OH$, gewonnen wird. In den basischen Salzen sind die vier Valenzen des Tellurs durch vier verschiedene Radikale abgesättigt. Eine Zerlegung in die optisch-aktiven Komponenten konnte nicht durchgeführt werden. Das neue Tellurid verbindet sich mit Methyljodid zu *Phenyl-p-tolylmethyltelluroniumjodid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Te(C_6H_5)(CH_3) \cdot J$, u. mit den drei Quecksilberdihalogeniden zu amorphen Doppelsalzen. — *Di-p-tolylphenyltelluroniumjodid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2 \cdot TeJ \cdot C_6H_5$. Man bringt Phenylmagnesiumbromid in absol. Ä. mit Di-p-tolyltelluroniumdichlorid in Toluol zur Rk., zers. mit W., filtriert den erhaltenen Nd. ab, extrahiert mit A. und dann mit Chlf. und setzt den nach dem Verdampfen verbleibenden Rückstand in W. mit KJ um. Vierseitige Säulen aus A. + Ä., sintert von 208° an; schm. bei 209—210°; swl. in h. W., h. Toluol, ll. in h. A., sll. in Chlf. — *Bromid*, $C_{20}H_{19}TeBr$. Aus dem Jodid durch AgBr. Warzenförmige Drusen aus W., sintert von 227° an, F. 230—231°; swl. in W., leichter l. in A., sll. in Chlf., kaum l. in Toluol. — *Pikrat*, $C_{26}H_{21}O_7N_3Te$. Gelbe Plättchen aus A., sintert von 128° an, F. 132—133°. — *p-Tolylphenyltellurid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Te \cdot C_6H_5$. Beim Kochen von Di-p-tolyltelluroniumdibromid mit einer äth. Lsg. von Phenylmagnesiumbromid. Das Tellurid führt man zur Reinigung in das Dibromid über und reduziert letzteres mittels Natriumbisulfit. Nadeln aus A., F. 63—64° unter vorhergehendem Sintern von 59° an; Kp.$_{16}$ 207—208°. — *Dichlorid*, $C_{13}H_{12}TeCl_2$. Nadeln aus Methylalkohol; sintert von 129° an, F. 135—136°; sll. in Bzl., Chlf., CCl_4, CS_2, wl. in A., swl. in Bzn., unl. in PAe. — *Dibromid*, $C_{13}H_{12}TeBr_2$. Nadeln aus Toluol + Bzn., sintert bei 169°, F. 175—176°, sll. in Bzl., Chlf., CS_2, ll. in w. CCl_4; wl. in A.; unl. in Bzn., PAe. — *Dijodid*, $C_{13}H_{12}TeJ_2$. Rotbraune Säulen oder carminrote Nadeln aus Toluol + Bzn., sintert von 192° an, F. 195°; die carminrote Modifikation sintert von 198° an u. schm. bei 204°; ll. in Chlf., CS_2, h. CCl_4; l. in

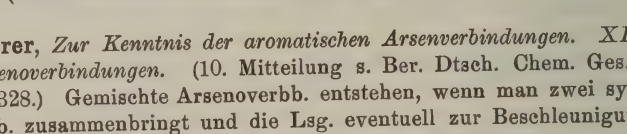
Bzl.; unl. in A., PAe., Bzn. — *p-Tolylphenyltelluroniumoxyd*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot TeO \cdot C_6H_5$. Aus dem Dibromid mittels wss. NaOH auf dem Wasserbade. Weiße, körnige M. aus Toluol, ll. in der Wärme in Bzl., CS_2, A.; sll. in Chlf.; wl. in CCl_4; unl. in Bzn. — *Anhydrid des basischen p-Tolylphenyltelluroniumchlorids*, $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot TeCl(C_6H_5)]_2O$. Beim Kochen des Dichlorids mit W. Säulen aus W., sintert von 238° an; F. 243—244°. — *Anhydrid des basischen p-Tolylphenyltelluroniumbromids*, $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot TeBr(C_6H_5)]_2O$. Aus dem basischen Chlorid in W. mittels KBr oder aus dem Dibromid in sd. W. Säulen aus W.; sintert von 256° an; F. 259—260°. — *Basisches p-Tolylphenyltelluroniumjodid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot TeJ(C_6H_5) \cdot OH$. Aus dem basischen Chlorid in W. mittels KJ. Gelb, amorph; sintert von 198° an, F. 200—201°. — *p-Tolylphenylmethyltelluroniumjodid*, $C_{14}H_{15}TeJ$. Aus dem Tellurid u. CH_3J. Krystalle, sintert von 70° an; F. 73—74°; sll. in Chlf. — *Quecksilberdihalogeniddoppelsalze des p-Tolylphenyltellurids.* — *$HgCl_2$-Salz*, $C_{13}H_{12}TeHgCl_2$. Weißes, amorphes Pulver; sintert bei 70°; ist bei 91° geschmolzen. — *$HgBr_2$-Salz*, $C_{13}H_{12}TeHgBr_2$. Amorph; sintert bei 40°; ist bei 54° zu einem dicken Öl geschmolzen. — *HgJ_2-Salz*, $C_{13}H_{12}TeHgJ_2$. Amorph; sintert bei 56°; ist bei 74° zu einem dicken Öl geschmolzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1615—22. 22/7. [21/6.] Brüssel.) SCHMIDT.

P. Karrer, *Zur Kenntnis der aromatischen Arsenverbindungen. XI. Über gemischte Arsenoverbindungen.* (10. Mitteilung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1058; C. **1915**. II. 328.) Gemischte Arsenoverbb. entstehen, wenn man zwei symmetrische Arsenoverbb. zusammenbringt und die Lsg. eventuell zur Beschleunigung der Rk. gelinde anwärmt. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung:

$$R \cdot As : As \cdot R + R' \cdot As : As \cdot R' = 2R \cdot As : As : R'.$$

Die Rk. erfolgt in den bisher untersuchten Fällen sehr leicht und verläuft quantitativ.

I. 

II. 

Verb. $C_{12}H_{17}ON_4Cl_3As_2 + 3H_2O$ (I.). Aus 3,4,5,3′,4′,5′-Hexaminoarsenobenzol-chlorhydrat u. 3,3′-Diamino-4,4′-dioxyarsenobenzolchlorhydrat in W. bei 80°. Hellgelbe Flocken; ll. in NaOH und $NaHCO_3$. — Durch Erwärmen von Hexaminoarsenobenzolchlorhydrat mit 3,5,3′,5′-Tetramino-4,4′-dimethyldiaminobenzolchlorhydrat in W. auf 70° und Fällen mit Eg. erhält man die *Verb.* II., die eine stabile Carbaminsäurelsg. gibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1648—50. 22/7. [8/7.] Frankfurt a. M. Chem. Abteil. des GEORG-SPEYER-Hauses.) SCHMIDT.

J. M. A. Hoeflake, *Quantitative Untersuchung über die Nitrierung einiger Phenolderivate. Monophenylphosphat*, $C_6H_5H_2PO_4$, erhalten durch Verseifen von $C_6H_5OPOCl_2$ mit W. bei 80°; Krystalle aus Chlf., F. 99,5°. — *Diphenylphosphat*, $(C_6H_5)_2HPO_4$; bei der Verseifung des *Chlorids*, $(C_6H_5)_2POCl$ (B. durch 11-stünd. Erhitzen von 6 Mol. Phenol und 3 Mol. $POCl_3$; Kp_{21} 212—215°), mit W. erhält man Krystalle vom F. ca. 45°; sie bestehen aus dem Phosphat, $(C_6H_5)_2HPO_4$, und dem *Hydrat*, $(C_6H_5)_2HPO_4 \cdot 2H_2O$. Das wasserfreie Phosphat erhält man beim Erhitze

des Rohprod. im Vakuum bei 60—80°; Nadeln (aus Chlf. mit PAe.); F. 70°; nimmt an der Luft 2 Mol. W. auf, die es bei 30° verliert; F. des Hydrats 51° (Täfelchen aus W.). — *Triphenylphosphat*, $(C_6H_5)_3PO_4$, erhalten durch 6-stünd. Erhitzen von 3 Mol. Phenol mit 1 Mol. $POCl_3$; Krystalle aus PAe.; F. 49°. — *Diphenylcarbonat*, $(C_6H_5)_2CO_3$ (vergl. HENTZSCHEL, Journ. f. prakt. Ch. [2] **27**. 41); gelbliche Nadeln aus A.; F. 80°. — *Methylphenylcarbonat*, $(C_6H_5)(CH_3)CO_3$, erhalten durch 24-stünd. Erhitzen von $1^1/_2$ Mol. Diphenylcarbonat + $1^1/_2$ Mol. Harnstoff in 900 ccm CH_3OH; das Gemisch wird mit konz. Sodalsg. behandelt, das ausgeschiedene Öl in Ä. aufgenommen und zwecks Entfernung des Phenols mit 2%ig. Soda gewaschen; farblose, phenolartig riechende Fl.; Kp. 212—213°. — *Phenylacetat*; das nach CAHOURS (LIEBIGS Ann. **92**. 316) dargestellte Prod. enthält Phenol, das sich nur sehr schwer mit W. entfernen läßt. Verfasserin empfiehlt deshalb, das Rohprod. in äth. Lsg. einmal mit W., darauf mit 5%ig. Soda u. schließlich mit W. bis zum Verschwinden der alkal. Rk. zu waschen; färbt sich das letzte neutrale Waschwasser mit $FeCl_3$ violett, so muß nochmals mit Soda geschüttelt werden usw.: Fl., Kp. 194°. — *Phenylisovalerianat*, aus Isovalerylchlorid und Phenol; Kp. 231°. — Bei der Darst. von *Phenylstearat* aus Stearylchlorid und Phenol erhält man ein Prod. vom E. 41° (aus A.), das durch Phenylpalmitat verunreinigt ist. — Quantitative Bestimmung der Nitrierungsprodd. Die durch Nitrierung der vorstehend beschriebenen Verbb. erhaltenen Prodd. wurden verseift und das erhaltene Gemisch von p- und o-Nitrophenol mit Wasserdampf destilliert. Für die *Best. des o-Nitrophenols im Destillat* wurde eine Methode ausgearbeitet, die auf der Best. der kritischen Lösungstemp. des Systems Phenol + W. + o-Nitrophenol beruht. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. Die aus den untersuchten Verbb. durch Nitrierung und Verseifung erhaltenen Mengen o-Nitrophenol sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

	% o-Nitrophenol			% o-Nitrophenol	
Triphenylphosphat . .	5,5	5,6	Diphenylcarbonat . . .	10,7	10,7
Diphenylphosphat. . .	15,3	16,0	Methylphenylcarbonat .	15,2	14,9.
Monophenylphosphat .	16,0	16,3			

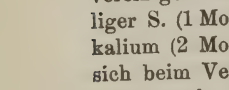
Bei der Nitrierung von Phenylstearat und nachträglicher Verseifung wurde kein o-Nitrophenol erhalten. Die Nitrierung (und Verseifung) des Valerianats lieferte Spuren o-Nitrophenol; das Acetat lieferte bedeutende Mengen o-Nitrophenol. — *p-Dinitrodiphenylphosphat*, $(C_6H_4NO_2)_2HPO_4$, erhalten durch Waschen des rohen Nitrierungsprod. aus Diphenylphosphat mit konz. HCl und Krystallisation aus Äthylacetat; F. 175°; ll. in k. A., CH_3OH, Aceton; wl. in Ä., Bzl. und Chlf. Die Verb. existiert auch in Form eines Hydrats mit 1 Mol. W. — *p-Nitromonophenylphosphat*, F. 153°. — *p-Nitrophenylmethylcarbonat*, Nadeln, F. 114°. — *p-Dinitrodiphenylcarbonat*, F. 140° (aus Chlf.). (Rec. trav. chim. Pays-Bas **36**. 24—63. [25/2.] Amsterdam.) SCHÖNFELD.

Maria Savelsberg, *Über Laurents Benzimid (Benzal-Benzaldehydcyanhydrinacetal)*. Läßt man bei der Darst. von Mandelsäurenitril aus Benzaldehydnatriumbisulfit und Cyankalium nach dem DRP. 85230 das Nitril längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, so erstarrt es zu einer roten, festen M., aus der sich mit Ä. ein gelber, krystallinischer Körper isolieren läßt. Derselbe erwies sich als identisch mit der von LAURENT (BERZELIUS' Jahresber. **16**. 246) als *„Benzimid"* und von ZININ (Revue scientifique **3**. 44) als *Benzoylwasserstoff-Cyanbenzoylwasserstoff* beschriebene Substanz. Die vorliegende Unters. ergab, daß der Körper *Benzal-*

Benzaldehydcyanhydrinacetal, $C_{23}H_{18}O_2N_2$, von nebenstehender Formel ist. Derselbe entsteht auch aus Mandelsäurenitril u. Benzaldehyd in Ä. bei Ggw. von Blausäure. Grünlichweiße Krystalle aus A., F. 202°, swl. in k. Ä., zll. in A. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure Benzaldehyd, Mandelsäure und Chlorammonium. Mandelsäure läßt sich nicht in gleicher Weise wie ihr Nitril mit Benzaldehyd kondensieren. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **93**. 271—76. 18/6. [Mai.] Aachen. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

August Albert, *Über Cyanhydrine und Säureamide.* Die von ALOY und RABAUT (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 44; C. **1916**. I. 883) beschriebene *Verseifung von benzoylierten Cyanhydrinen durch Essigsäure in Ggw. von Metallsalzen* ist schon vom Vf. beschrieben, der Essigsäure und Zinkoxyd verwandte (vgl. Habilitationsschrift, München 1914 und Fußnote Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 472; C. **1915**. I. 1307). Es lassen sich auch einige *acetylierte Cyanhydrine* außerordentlich leicht auf diese Weise zu den Amiden verseifen. Man gibt zu einer Lsg. von 2 g des acylierten Cyanhydrins in 10 ccm Eg. 1 g Zinkoxyd und kocht unter allmählicher Zugabe von 2 ccm W. $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. bis zur Lsg. des Zinkoxyds. Die *Darst. von Cyanhydrinen* aus den Aldehyden über die Bisulfitverbb. mittels KCN-Lsgg. (vgl. PAPE, Chem.-Ztg. **20**. 90; HELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 942; **39**. 2336; C. **96**. I. 698; **1904**. I. 1216; **1906**. II. 512) läßt sich oft sehr bequem zu einer Operation vereinigen. Man übergießt den Aldehyd (2 Mol.) mit k., wss., möglichst konz. schwefliger S. (1 Mol.) u. setzt unter Kühlung u. tüchtigem Rühren eine wss. Lsg. von Cyankalium (2 Mol.) hinzu. Eine weitere Methode zur Darst. von Cyanhydrinen ergab sich beim Versuch zur Darst. von Aminonitrilen nach ZELINSKY und STADNIKOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1722; **41**. 2001; C. **1906**. II. 41; **1908**. II. 1420). Bei Einw. einer wss. Lsg. molekularer Mengen von Cyankalium und Salmiak auf eine Lsg. von 1 Mol. Aldehyd in einem mit W. nicht mischbaren Lösungsmittel entsteht nicht das Aminonitril, sondern das *Cyanhydrin*. Bei Anwendung eines Lösungsmittels, in dem das entstehende Cyanhydrin unl. ist, fällt das Cyanhydrin nach kurzem Schütteln in guter Ausbeute aus.

In der oben geschilderten Weise wurden erhalten: *o-Nitrobenzoylmandelsäureamid*; Krystalle vom F. 129° aus Bzl. oder A. — *Dioxymethylenacetylmandelsäureamid* (Formel s. nebenstehend); Stäbchen vom F. 143° aus A. — *Dioxymethylenacetylmandelsäure*, aus dem Amid mit kochender, verd. Sodalsg. erhalten; prismatische Stäbchen vom F. 161° aus W. u. A. — *o-Nitroacetylmandelsäureamid*; Krystalle vom F. 128° aus CH_3OH. — o-Nitrobenzaldehydcyanhydrin liefert beim Kochen mit Zinkoxyd und Eg. neben harzigen Prodd. den o-Nitrobenzaldehyd zurück. — *Benzonitril u. Tolunitril* lassen sich beim Erhitzen mit Zinkoxyd und Eg. auf 130° im Einschlußrohr verseifen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1382—85. 24/6. [23/5.] München. Chem.-techn. Lab. Kgl. Techn. Hochschule.) FÖRSTER.



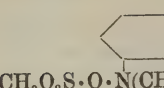
J. Salkind, *Über die Wasserstoffanlagerung an Acetylenderivate. 6. Hydrogenisation eines Alkohols der Acetylenreihe.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 4 688; C. **1916**. I. 922.) Vf. untersuchte die Reduktion von *Dimethylphenylacetylencarbinol*, $(CH_3)_2C(OH)C{:}C{\cdot}C_6H_5$, in Ggw. von kolloidalem *Pd*. Der A. läßt sich sehr leicht reduzieren; eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit wurde nach Addition der ersten zwei H-Atome nicht beobachtet. Die Reduktion des A. führt zu *Dimethyl-β-phenyläthylcarbinol* (*γ-Oxyisoamylbenzol*), zähe Fl. von angenehm

Geruch; erstarrt nicht im Kältegemisch; $Kp._{85}$ 144°; unl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln; $D.^{0}_{4}$ 0,9778; $D.^{20,7}_{4}$ 0,9626; $n_D^{20,7}$ = 1,50775; Mol.-Refr. = 50,81 (ber. 50,97). — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{18}O_2$, farblose, angenehm riechende Fl.; $Kp._{17}$ 131°; $D.^{0}_{4}$ 0,9987; $D.^{20,7}_{4}$ 0,9831; $n_D^{20,7}$ = 1,48820; Mol.-Refr. = 60,43 (ber. 60,52). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 2045—50. 16/1. Chem. Lab. Technol. Inst. St. Petersburg.)

SCHÖNFELD.

Hugo Kauffmann, *Ableitung von Valenzgesetzen: Prinzip der verschiebbaren Zustände.* Der Wechsel, welchen die Fluorescenzfarbe vieler Substanzen mit Veränderung des Lösungsmittels erfährt, beruht im allgemeinen auf keiner konstitutiven Veränderung der Substanz. Da man bei Körpern, die Chromophor u. Auxochrom in Meta-Stellung zueinander enthalten, nicht wie bei Ortho- u. Para-Stellung an eine etwaige chinoide Umlagerung denken kann, so weist Vf. zur Bekräftigung seiner These die erwähnte Erscheinung bei Meta-Verbb. nach. *m-Amino-7'-cyanstilben*, $NH_2 \cdot C_4H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_5$, fluoresciert violettblau in Hexan, blau in CCl_4, blau bis grün in Bzl., Ä., Benzoesäureester, grün in Aceton; in dissoziierenden Lösungsmitteln ist die Fluorescenz schwach und gelb. Beim *m-Amino-α-cyanzimtsäureester*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2C_2H_5$, ist die Fluorescenz im festen Zustand blau, in Lsgg. blau bis gelb. — *4-Dimethylamino-4'-nitrostilben* fluoresciert je nach dem Lösungsmittel blaugrün bis rot, in Brombenzol in der Kälte feuerrot, in der Hitze orangegelb. Auch von der Möglichkeit einer geometrischen Isomerie ist der Fluorescenzwechsel unabhängig, wie der Fall des *2,5-Dimethoxybenzalmalonitrils* beweist. Polymerie als Grund der Erscheinung wird durch Unters. des *Dimethoxybenzalcyanacetophenons* ausgeschlossen. Zur Erklärung des Fluorescenzwechsels nimmt Vf. daher Veränderungen des Moleküls an, die geringer sind als die durch die gewöhnlichen Strukturformeln zum Ausdruck gebrachten, und zu deren Darst. er besondere, sogenannte Zustandsformeln benutzt. Diese beruhen auf der Annahme der Teilbarkeit der Valenz. Die Zahl der Linien, welche sich von einem Atom zum anderen in der Formel erstreckt, soll dabei nicht ganze, sondern irgend einen Bruchteil von ganzen Valenzen darstellen. Die Zahl dieser Valenzlinien soll stark von den äußeren Umständen, z. B. von der Temp., abhängig sein u. schwankt auch bei einem bestimmten chemischen Individuum in gewöhnlichem Sinne dauernd um einen Mittelwert. Die Größe dieser Schwankung ist beträchtlich bei reaktionsfähigen Verbb., klein bei reaktionsunfähigen. Die Bedeutung dieser Valenzlinien wird an Methyljodid als Beispiel eines reaktionsfähigen u. an Methan als Beispiel eines reaktionsträgen Stoffes gezeigt.

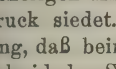
Experimenteller Teil. *m-Amino-α-cyanzimtsäureäthylester* (mit **Müller**) wird durch Reduktion von m-Nitro-α-cyanzimtsäureester gewonnen, F. 102°, swl. in Lg., CCl_4, CS_2, Ä.; in den meisten anderen Lösungsmitteln ll. Das Acetylderivat schm. bei 143°, die durch Verseifung mittels H_2SO_4 hergestellte freie S. des Esters bei 207° unter reichlicher CO_2-Entw. — *m-Amino-7'-cyanstilben* (mit **H. Burckhardt**). Darst. aus der betreffenden Nitroverb., die aus m-Nitrobenzaldehyd u. Benzylcyanid durch Kondensation gewonnen war, durch Reduktion mittels $SnCl_2$ u. alkoh. HCl, F. 127°. Die Acetyl-, bezw. Benzoylderivate schmelzen bei 138°, bezw. 156°. Das Benzolsulfonylderivat, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_5$, wird durch Auflösen der Base in Pyridin u. Versetzen mit Benzolsulfochlorid gewonnen, F. 123°. Das Verhalten des letzteren Derivates zeigt, daß die Gruppe $NH(SO_2 \cdot C_6H_5)$ sich als ein dem Hydroxyl ähnliches Auxochrom verhält. Der Methyläther der letztgenannten Verb. schmilzt bei 105°. Behandlung der Base mit Dimethylsulfat in großem Überschusse bei Ggw. von Magnesia usta ergibt das quartäre Ammoniumsalz der nebenstehenden Formel, F. 172°. Die Farblosigkeit dieses Salzes liefert



einen neuen Beweis, daß beim Übergang des N aus dem 3- in den 5-wertigen Zustand die auxochromen Funktionen dieses Elementes verschwinden. — *2,5-Dimethoxycyanzimtsäureäthylester* (mit **Emil Meyer**). Darst. aus Dimethoxybenzaldehyd und Cyanessigester unter Zusatz von geringen Mengen Piperidin, F. 85°; Gemisch aus einer orangeroten und einer gelben Modifikation; swl. in Lg. und Hexan, ll. in Bzl., Chlf., Pyridin, Aceton; F. der freien S. 227°. Das im Carboxyl der S. enthaltene Hydroxyl zeigt die Inversion der Auxochrome. Es schiebt sich beim Übergang von OH zu ONa, d. h. bei Verstärkung des nicht direkt am Bzl. haftenden Auxochroms sowohl die Lichtabsorption wie die Lichtemission nach kürzeren Wellen zurück. — *2,5-Dimethoxybenzalmalonitril.* Statt Cyanessigester wird zur Darst. Malonitril verwandt; F. 110°; ll. in Chlf., Aceton, Pyridin. — *2,5-Dimethoxybenzalcyanacetophenon* (mit **Ad. Jeutter**). Darst. wie bei den beiden letzten Substanzen, wobei jetzt Cyanacetophenon an Stelle des Malonitrils tritt; F. 130°; Gemisch gelber und orangeroter Krystalle, ll. in Pyridin, Aceton, Chlf.; swl. in Ä. und Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1324—37. 24/6. [4/5.].) Byk.

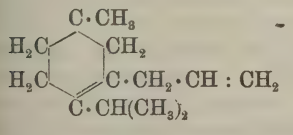
S. Gabriel, *Über einige Orthoderivate der Zimtsäure.* Die *o-Nitrozimtsäure* wird bequem durch Erhitzen von o-Nitrobenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und frisch geschmolzenem K-Acetat auf ca. 130—140° dargestellt. Die Ausbeute beträgt $^2/_3$ der Theorie. — Die *o-Phthalimidozimtsäure*, $C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, wird beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid und o-Aminozimtsäure auf 210—250° erhalten. Prismen aus Eg., F. 240—241°. — *Amid*, $C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$. Man führt die o-Phthalimidozimtsäure durch Kochen mit PCl_5 und $POCl_3$ in das Säurechlorid über und behandelt dieses in trockenem Bzl. mit Ammoniakgas. Platten und Prismen aus A., F. 258—260°. Beim Vermischen mit Methylalkohol u. Natriumhypochloritlsg. gibt das Amid *Indol* (vgl. Weermann, Liebigs Ann. **401**. 1; C. **1913**. II. 1864). — Für die Darst. der *o-Cyanzimtsäure*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, bestehen 3 Vorschriften: 1. aus o-Cyanbenzaldehyd nach der Perkinschen Rk., wobei nur geringe Ausbeuten erhalten werden, 2. aus Salzen des Nitroso-β-naphthols durch Isomerisation bei 250°, die gleichfalls wenig ergiebig ist, 3. aus o-Aminozimtsäureester nach der Sandmeyerschen Rk., wobei zunächst der Ester der gewünschten S. entsteht, den man dann verseift. Die S. kann man direkt erhalten, wenn man die freie o-Aminosäure statt ihres Esters benutzt. Zu diesem Zwecke wird o-Aminozimtsäure in verd. HCl mittels $NaNO_2$-Lsg. diazotiert und die Diazolsg. in eine warme Kaliumkupfercyanürlsg. eingetragen. Die Cyanzimtsäure wird aus sd. A. oder aus sd. Eg., dem einige Tropfen starker Salpetersäure zugesetzt werden, umkrystallisiert. — *o-Cyanzimtsäureamid*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$. Man schmilzt die S. mit PCl_5 auf dem Wasserbade zusammen und behandelt das Säurechlorid in Bzl. mit Ammoniakgas. Nadeln u. Blätter aus W. F. 203—204°. — *o-Cyanzimtsäurechlorid.* Nadeln aus Lg., F. 94—96°; im Vakuum unzers. destillierbar; fast unl. in PAe. — *α-Cyanstyrylcarbaminsäuremethylester* $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Aus dem Amid in Methylalkohol mittels Natriumhypochloritlsg. Nadeln, F. 175°; swl. in sd. W. Beim Kochen des Esters mit 20%ig. HCl erhält man Isocarbostyril, indem offenbar zunächst o-Cyanphenylacetaldehyd $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHO$, entsteht. — *Zimt-o-carbonsäure. Chlorid*, $ClOC \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COCl$. Aus Zimt-o-carbonsäure und PCl_5 auf dem Wasserbade. Nadeln aus Lg., F. 69,5—70,5°. — *Diamid*, $H_2N \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$. Aus dem Chlorid in Lg. mittels Ammoniakgas. Nadeln aus W. oder A., F. 200—201°. — Zur Gewinnung des *o-Phthalaldehydsäureesters*, $CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, hat man nach H. Meyer (Monatshefte f. Chemie **25**. 496; C. **1904**. II. 324) Phthalaldehydsäure

entweder mit Thionylchlorid zu erwärmen u. nach Entfernung des überschüssigen Chlorids mit Holzgeist zu behandeln oder die S. mit Holzgeist u. etwas Schwefelsäure zu kochen. Das ölige Prod., der „wahre" Methylester, soll bei 220—222° sieden u. auf Anregung mit dem bei 44° schm. Pseudoester nicht erstarren. Der Vf. erhielt aber nach diesen Vorschriften stets den *Pseudoester*, der entgegen der bisherigen Angabe nicht bei 242—245°, sondern erst bei 285—287° unter 761 mm Druck siedet. Das Ergebnis des Vfs. findet seine Erklärung durch die Beobachtung, daß beim Kochen von Phthalaldehydsäure mit Thionylchlorid nicht das wahre Chlorid der Säure, $Cl \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, sondern das *α-Chlorphthalid* (s. nebensteh. Formel) entsteht; dieselbe Verb. wird beim Einleiten von Chlor in Phthalid bei 140° erhalten. Sechseckige Platten aus PAe., F. 60—61°. — Ob bei dem Pseudoester der Phthalaldehydsäure eine Isomerisation zum wahren Ester ähnlich der von Egerer und H. Meyer (Monatshefte f. Chemie **34**. 71; C. **1913**. I. 1425) bei den entsprechenden o-Benzoylbenzoesäureestern durchgeführten möglich ist, bleibt noch zu entscheiden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1608—13. 22/7. [15/6.] Berlin. Univ.-Lab.)



Schmidt.

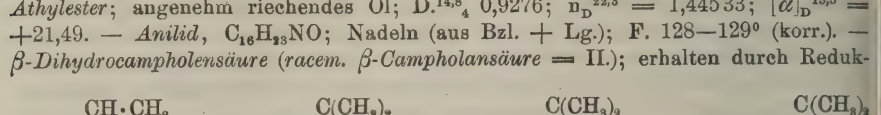
M. Saizew, *Über Allyl-3-menthanol, Allyl-3-menthen-3 und Allyl-3-methyl-1-cyclohexen-3.* (Vorläufige Mitteilung.) (Vergl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1578; C. **1914**. I. 783.) *Allyl-3-menthanol*, erhalten durch Einw. von Allyljodid u. Zn auf *l-Menthon* ($[\alpha]_D = -27{,}46°$); $Kp._{18}$ 125—129°; $D.^{20}_4 = 0{,}9058$; $[\alpha]_D = -3{,}09°$. — Aus *d-Menthon* ($[\alpha]_D = +26{,}85°$) bildete sich bei Einw. von Allyljodid und Zn *Allyl-3-menthanol*, $Kp._{14}$ 121—124°; $D.^{20}_4 = 0{,}9061$; $[\alpha]_D = -2{,}88°$. — Sättigt man diese Alkohole in der Kälte mit HCl, so werden sie in die entsprechenden *Chloride* übergeführt; farblose Fl., im Vakuum unzersetzt destillierbar. Sie gehen bei Einw. von Ag_2CO_3 oder $NiCO_3$ in *Allyl-3-menthen-3* (s. nebensteh. Formel) über; Fl., Kp. 214—217°; $Kp._{17}$ 97—100°. Der aus l-Menthon erhaltene KW-stoff hatte die $D.^{20}_4$ 0,8551; $[\alpha]_D = +50{,}86°$. Aus d-Menthon resultierte ein KW-stoff, $D.^{20}_4$ 0,8552, $[\alpha]_D = +45{,}06°$. Bei der Oxydation des KW-stoffs mit Permanganat in neutraler Lsg. bildete sich ein mehrwertiger A., Aceton, Essigsäure, Isobuttersäure und β-Methyladipinsäure. — Die Oxydation von Allyl-3-menthanol mit Chromsäuregemisch führte zur B. von Aceton, Essigsäure, Isobuttersäure u. β-Methyladipinsäure. — *Allyl-3-methyl-3-cyclohexanol* lieferte mit Chromsäuregemisch Essigsäure u. Methyladipinsäure. — *Allyl-3-methyl-1-cyclohexen-3*, B. analog aus *Allyl-3-methyl-1-cyclohexanol-3* (inaktiv; das zugrundeliegende Keton zeigte: $D.^{20}_4$ 0,9101 und $[\alpha]_D = +11{,}43°$); Fl., Kp. 171—173°; $D.^{20}_4$ 0,8361; $[\alpha]_D = +52{,}84°$; geht bei Einw. von $KMnO_4$ in einen mehrwertigen A. und β-Methyladipinsäure über. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 2127—29. 16/1. Nowotscherkask. Organ.-chem. Lab. Polyt. Inst.)



Schönfeld.

J. R. N. van Kregten, *Über die Struktur der Campholensäure. α-Campholensäure* wurde nach Tiemann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 3007) dargestellt; zwecks Abscheidung der S. aus dem K- oder NH_4-Salz verwendete Vf. jedoch Essigsäure statt H_2SO_4; $[\alpha]_D^{18} = +10{,}56°$. — *β-Campholensäure* (vgl. Tiemann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 243); F. 49° (korr.). — *α-Dihydrocampholensäure* (*α-Campholansäure* = I.). B. α-Campholensäure wird nach Sabatier und Senderens mittels Ni bei 200° reduziert; das Reduktionsprod. wird mit Soda in das Na-Salz übergeführt und dieses in wss. Lsg. mit $KMnO_4$ zwecks Zers. der noch enthaltenen Campholensäure oxydiert; die Hauptmenge sd. dann bei 140—142° (12 mm). In reinem Zustande konnte die S. auf diesem Wege nicht erhalten werden. Die reduzierte

S. wurde deshalb in das *Amid der α-Dihydrocampholensäure* [Erhitzen des NH_4-Salzes in Ggw. von $(NH_4)_2CO_3$ während 5 Stdn. auf 220—230°; Krystalle aus Bzl. + absol. A.; F. 150,5° (korr.); ll. in A.; weniger gut l. in Bzl.] übergeführt, und dieses mittels alkoh. KOH in *α*-Dihydrocampholensäure umgewandelt; Kp.$_{12}$ 143 bis 144°; Öl; $D.^{16,5}_4$ 0,9801; $D.^{20,5}_4$ 0,9773; $n_D^{21,1} = 1,46058$; $[\alpha]_D^{25} = +24,59°$. — *Äthylester*; angenehm riechendes Öl; $D.^{14,8}_4$ 0,9276; $n_D^{22,3} = 1,44533$; $[\alpha]_D^{15,5} = +21,49$. — *Anilid*, $C_{16}H_{23}NO$; Nadeln (aus Bzl. + Lg.); F. 128—129° (korr.). — *β-Dihydrocampholensäure* (*racem. β-Campholansäure* = II.); erhalten durch Reduk-



tion von *β*-Campholensäure, Überführen in das Amid und Verseifen des letzteren in der oben beschriebenen Weise; Öl; $D.^{10,3}_4$ 0,9813; $D.^{16,3}_4$ 0,9767; $n_D^{17,5} = 1,45992$. — *Amid;* Krystalle (aus Bzl. + absol. A.); F. 157° (korr.); ll. in A., weniger gut l. in Bzl. — *Äthylester*; angenehm riechendes Öl; $D.^{18,3}_4$ 0,9253, $n_D^{22,3} = 1,44371$. — *Anilid*, Nadeln, F. 134—134,5° (korr.). — *iso-β-Δ′-Campholensäure* (III.), erhalten durch Behandeln von *β*-Dihydrocampholensäure mit PCl_5 bis zum Aufhören der HCl-Entw. und 2-stünd. Erhitzen des Reaktionsprod. auf dem Wasserbade, Zugabe von trocknem Br bei gelinder Wärme und darauf von absol. A. unter Kühlung, Erhitzen des gebildeten *bromierten Esters* (Kp.$_{10}$ 125—130°) mit Chinolin auf 200° und Verseifen des gebildeten *Esters der Campholensäure* (Kp.$_{12}$ 110—115°) mit alkoh. KOH; Krystalle (aus trocknem Ä., darauf aus verd. A.); F. 94,5—95,5° (korr.). — *1,1,2-Trimethylcyclopentanon-3* (IV.), erhalten durch Oxydation von *β-Δ*-Campholensäure in verd. KOH mit $KMnO_4$; Fl. mit Campher- u. Pfefferminzgeruch; Kp.$_{760}$ 167—169° (korr.); $D.^{19,5}_4$ 0,8942. — *Oxim*, Nadeln (aus A. unter Zusatz von W.); F. 105—105,5° (korr.); riecht nach Campheroxim. — *Semicarbazon*, $C_8H_{14} : N \cdot NH \cdot CONH_2$; Krystalle (aus h. A.); F. 221,5—222° (korr.) unter Zers.; swl. in k. A. — *Benzalverb.*, $C_8H_{12}O : CH \cdot C_6H_5$, F. 73—73,5°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **36**. 64—79. [25/2.] Amsterdam.) SCHÖNFELD.

G. Stadnikow, *Reaktion der Ester mit Organomagnesiumverbindungen.* II. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1122; C. **1916**. I. 1067.) Bei Einw. von *Benzoesäuremethylester* auf C_6H_5MgBr in absol. Ä. bildete sich *Triphenylmethyläther* (F. 83—84°) und *Triphenylcarbinol*. — *Benzoesäurebenzylester* lieferte bei Einw. auf C_6H_5MgBr in Ä. bei der Siedetemp. des Ä. *Triphenylmethylbenzyläther* (2,3%), F. 106—107°, und *Triphenylcarbinol* (mit 60%ig. Ausbeute). Führt man die Rk. bei 100° aus, so erhält man Triphenylcarbinol mit 15%iger und Triphenylmethylbenzyläther mit 30%ig. Ausbeute. Das Reaktionsprod. enthielt außerdem *Benzylbromid*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 2037—44. 16/1. Techn. Lab. Univ. Odessa.) SCHÖNFELD.

G. Stadnikow, *Reaktion der Ester mit Organomagnesiumverbindungen.* III. (Vgl. vorst. Ref.) Bei Einw. von *Äthylacetat* auf C_6H_5MgBr bei der Siedetemp. des Ä. bildet sich *α-Diphenyläthylen* (Ausbeute 80%); Kp.$_{14}$ 145—146°; Kp.$_{760}$ 276 bis 277°. Methyldiphenylcarbinol bildet sich unter diesen Bedingungen nicht (vgl. MASSON, C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 533). — Behandelt man C_6H_5MgBr in Ä. unter Kühlung mit *Benzylacetat*, so erhält man *Methyldiphenylcarbinol* (F. 81 bis 82°) und *Benzylalkohol*. Führt man die Rk. bei der Siedetemp. des Ä. aus, so bildet sich ebenfalls Methyldiphenylcarbinol und Benzylalkohol neben *Diphenyl-*

äthylen (Ausbeute 22% der Theorie). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 2115—20. 16/1. Techn. Lab. Univ. Odessa.) SCHÖNFELD.

G. Charrier, *Verätherung von o-Oxyazoverbindungen. 6. Mitteilung.* (5. Mitt.: Gazz. chim. ital. **44**. II. 228; C. **1915**. I. 532.) Obwohl bereits einige o-Oxyazoverbb. mit Alkyljodiden veräthert worden sind (vgl. AUWERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 413; C. **1908**. I. 1047; ODDO, PUXEDDU, Gazz. chim. ital. **35**. I. 55; **36**. II. 1; C. **1905**. I. 1238; **1906**. II. 1811), gelang dies bei den o-Oxyazoverbb. des β-Naphthols bisher nicht, weil die Verätherung unvollständig ist, und die Oxyazoverbb. mit ihren Äthern feste Lsgg. liefern, die sich durch Krystallisation nicht trennen lassen. Die früheren Unterss. des Vfs. haben nun gezeigt, daß die Äther der Oxyazoverbb. viel ausgeprägtere basische Eigenschaften zeigen, als die freien Oxyazokörper, und sich infolgedessen in äth. Lsg. mit Chlorwasserstoff als Hydrochloride fällen lassen, während die freien Oxyazoverbb. in Lsg. bleiben. Unter Benutzung dieser Erfahrung ist es jetzt gelungen, durch Einw. von Alkyljodiden bei Ggw. der theoretischen Menge Natriumäthylat die *1-Arylazo-2-naphthole* zu verätherm. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Äther des *1-Phenylazo-2-naphthols* verhalten sich den in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Äthern vollkommen analog. Sie liefern bei der Reduktion Anilin und den betreffenden Äther des 1-Amino-2-naphthols. Sie verhalten sich wie zweisäurige Basen, ausgenommen gegen Platinchlorwasserstoffsäuren, gegen die sie einsäurig reagieren. Die Hydrochloride zerfallen beim Erhitzen in Oxyazokörper, Alkylchlorid u. HCl. Die Nitrate erleiden beim Erhitzen Diazospaltung u. liefern Äther des *1-Nitro-2-naphthols*; beim Behandeln mit Alkoholen liefern sie die freien Oxyazokörper. Bei der Verätherung des Phenylazonaphthols entsteht als Nebenprod. eine bimolekulare Verb. von Phenylazonaphthol und seinem Natriumsalz.

Experimentelles. *1-Phenylazo-2-naphtholpropyläther*, $C_{19}H_{18}ON_2 = C_{10}H_6(N:N\cdot C_6H_5)^1(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)^2$. Aus Phenylazonaphthol u. Propyljodid bei Ggw. der theoretischen Menge Natriumäthylat in sd. A. Wird in äth. Lsg. mit HCl als Hydrochlorid gefällt. Granatrote Blättchen aus A., F. 40—41°, sll. in allen organ. Lösungsmitteln. Wird in alkoh. Lsg. von HCl leicht verseift. Liefert bei der Reduktion Aminonaphtholpropyläther. — $C_{19}H_{18}ON_2, 2HCl$. Rote, goldglänzende Blättchen. F. bei raschem Erhitzen 100—105° unter Zers. (B. von Phenylazonaphthol). Zers. sich an feuchter Luft. — $C_{19}H_{18}ON_2, 2HNO_3$. Goldglänzende Blättchen, F. 72—73° unter Gasentw. Zers. sich mit W. Zerfällt beim Erhitzen bis zum F. in Phenyldiazoniumnitrat und Nitronaphtholpropyläther (s. unten). — $C_{19}H_{18}ON_2, H_2SO_4$. Goldiggrüne Blättchen. — $(C_{19}H_{18}ON_2)_2H_2PtCl_6$. Scharlachrotes, krystallinisches Pulver, F. 172°. Bei der vorher beschriebenen Verätherung entsteht als Nebenprod. ein saures Na-Salz des *1-Phenylazo-2-naphthols*, $C_{16}H_{12}ON_2\cdot C_{16}H_{11}ON_2Na$. Dunkelbraunrote, metallglänzende Nadeln, F. 219—220°. Wird von h. A. und von W. zerlegt. — *1-Nitro-2-naphtholpropyläther*, $C_{13}H_{13}O_3N = C_{10}H_6(NO_2)^1(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)^2$. Aus dem Nitrat des 1-Phenylazo-2-naphtholpropyläthers beim Erhitzen auf den F. Schwefelgelbe Nadeln aus A., F. 86°, sll. in Ä., Chlf., Bzl., zwl. in A. u. Lg. Liefert bei der Reduktion mit Zink u. Salzsäure *1-Amino-2-naphtholpropyläther*, $C_{13}H_{15}ON = C_{10}H_6(NH_2)^1(OC_3H_7)^2$. Weiße Nadeln aus W., F. 45°. Färbt sich am Licht rosa, sll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — *1-β-Naphtholazo-2-naphtholpropyläther*, $C_{23}H_{20}O_2N_2 = C_{10}H_6(N:N\cdot C_{10}H_6OH)^1(OC_3H_7)^2$. Aus vorstehender Verb. beim Diazotieren und Kuppeln mit p-Naphthol. Bronzefarbige Blättchen aus Chlf. + A., F. 157—158°, wl. in A., ll. in Chlf. u. Ä.-Hydrochlorid. Metallisch grüner Nd. in Ä., l. in konz. H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe.

1-Phenylazo-2-naphtholisopropyläther, $C_{19}H_{18}ON_2 = C_{10}H_6(N:N\cdot C_6H_5)^1(OC_3H_7)^2$. Aus Phenylazonaphthol und Isopropyljodid mit Natriumäthylat. Leuchtend rote

Blättchen aus A., F. 70°. Weniger ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln als der n-Propyläther. — $C_{19}H_{18}ON_2$, 2HCl. Braunrote, goldglänzende Nädelchen. Ohne bestimmten F. — $C_{19}H_{18}ON_2$, $2HNO_3$. Braunrote, goldglänzende Nadeln, F. 60° unter Zers. — $C_{19}H_{18}ON_2$, H_2SO_4. Goldfarbige Blättchen. — $(C_{19}H_{18}ON_2)_2H_2PtCl_6$. Rotes, kryst. Pulver, F. 147° unter Zers. — Das Nitrat des Phenylazonaphtholisopropyläthers liefert beim Erhitzen auf den F. *1-Nitro-2-naphtholisopropyläther*, $C_{10}H_6(NO_2)^1(OC_3H_7)^2$. Hellgelbe Blättchen aus A., F. 63°. Liefert bei der Reduktion mit Zink u. Salzsäure *1-Amino-2-naphtholisopropyläther*, $C_{10}H_6(NH_2)^1(OC_3H_7)^2$. Farblose Blättchen aus W., F. 50°. Färbt sich am Licht schnell rosa. — $(C_{13}H_{15}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbliches, krystallin. Pulver. Färbt sich an feuchter Luft grün.

1-Phenylazo-2-naphtholisobutyläther, $C_{10}H_6(N:N \cdot C_6H_5)^1(OC_4H_9)^2$. Aus Phenylazonaphthol u. Isobutyljodid bei Ggw. von Natriumäthylat. Leuchtend rote, viereckige Täfelchen aus A., F. 17—18°. — $C_{20}H_{20}ON_2$, 2HCl. Rote, goldglänzende Nadeln. Wird von W. zers. — $C_{20}H_{20}ON_2$, $2HNO_3$. Rote, goldglänzende Nadeln, F. ca. 65° unter Zersetzung. — $C_{20}H_{20}ON_2$, H_2SO_4. Metallisch grüne Blättchen. — $(C_{20}H_{20}ON_2)_2H_2PtCl_6$. Rotes, krystallinisches Pulver, F. 150—151° nach vorherigem Sintern. Das Nitrat des Phenylazonaphtholisobutyläthers liefert beim Erhitzen auf den F. *1-Nitro-2-naphtholisobutyläther*, $C_{10}H_6(NO_2)^1(OC_4H_9)^2$. Strohgelbe Nädelchen aus A., F. 71—72°. Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure *1-Amino-2-naphtholisobutyläther*, $C_{10}H_6(NH_2)^1(OC_4H_9)^2$. Weiße Blättchen aus W., F. 61—62°. Sehr lichtempfindlich. (Gazz. chim. ital. **46**. I. 404—15. 18/6. [April.] Turin. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

L. Mascarelli und **Daria Deliperi**, *Versuche über die Spaltung racemischer Alkohole durch Camphersäureanhydrid.* (Gazz. chim. ital. **46**. I. 416—30. — C. **1916**. II. 15.) POSNER.

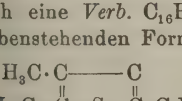
H. Kiliani, *Über Digitalisglucoside.* (Arch. der Pharm. **254**. 255—95. 19/6. — C. **1915**. I. 1317; **1916**. I. 1148.) DÜSTERBEHN.

I. J. Rinkes und **J. F. B. van Hasselt**, *Beiträge zur Kenntnis des Bixins.* II. (Vgl. Chemisch Weekblad **12**. 996; C. **1916**. I. 336.) Aus den Zersetzungsprodd. des *Methylbixinozonids* (erhalten durch Ozonisieren von Methylbixin in Chlf. oder Äthylacetat) wurden folgende Verbb. isoliert: 1. *Myronsäure.* — 2. *Acetyl-γ-butyrolacton*, $C_6H_8O_3$; F. 60,5°; ll. in A. und Bzl., wl. in W. und k. PAe. — *p-Nitrophenylhydrazon*, Nadeln, F. 227—228°. — *Oxim*, Nadeln, F. 100° (aus PAe.). — *Semicarbazon*, F. 196°. — 3. Ein Öl, das mit Semicarbazid ein Semicarbazon vom F. 249° lieferte. — 4. Eine *Verb.*, $C_8H_{10}O_3$ (0,4 g aus 100 g Methylbixin), vom F. 85° (aus PAe.). (Chemisch Weekblad **13**. 436—42. 15/4. Bolsward und Rotterdam.) SCHÖNFELD.

J. F. B. van Hasselt, *Die Reduktion von Bixin.* (Vgl. HERZIG, FALTIS, Monatshefte f. Chemie **35**. 997; C. **1915**. I. 149.) *α-Hydrobixin* bildet sich bei Einw. von $Na_2S_2O_4$ auf Bixin. Bei Einw. von Ti_2O_3 auf Bixin bildet sich *β-Hydrobixin.* Natriumhydrosulfitsulfoxylat, $NaHSO_2 \cdot CH_2O$, wirkt auf Bixin nicht ein. α-Hydrobixine sind violett gefärbt, sie krystallisieren gut und sind noch Farbstoffe. β-Hydrobixine sind orange und keine Farbstoffe. Wird Bixin zuerst mit Hydrosulfit und dann mit Ti_2O_3 behandelt, so erhält man nur α-Hydrobixin. Läßt man zuerst Ti_2O_3 und dann Hydrosulfit einwirken, so resultiert ein gelbes Hydrobixin, das Vf. als *γ-Hydrobixin* bezeichnet. Beim Erhitzen von α-Hydrobixin über den F. bildet sich als Hauptprod. Xylol. γ-Hydrobixin entwickelt dagegen kein Xylol in der Hitze; es wird weder durch Hydrosulfit, noch durch Ti_2O_3 reduziert, ebensowenig durch Zinkstaub. Leitet man HCl in eine sd. mit Zn ver-

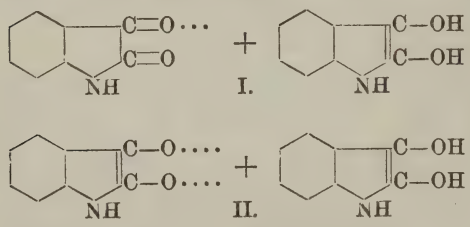
setzte Bixin-Eg.-Lsg. ein, dann bildet sich *Perhydrobixin*; weiß; sll. in Eg., Ä., Pyridin, unl. in Bzn., CCl_4, CS_2; unl. in k., l. in sd. KOH-Lsg.; sintert gegen 80°, F. ca. 110°; addiert nicht Br; enthält 76,25 (bezw. 76,61, 76,00) % C und 9,66 (bezw. 9,87, 8,78) % H; ist gegen Oxydationsmittel beständiger als Bixin; wird durch $KMnO_4$ zers., dagegen nicht durch Na_2O_2 oder CrO_3. Wird durch wss. Na_2O_2 langsam gel.; SS. scheiden aus der Lsg. ein gelbes Prod. aus, das sich bei ca. 150° zers. und in den meisten organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Ä., unl. ist. Behandelt man das durch Na_2O_2 oxydierte Perhydrobixin in Eg.-Lsg. mit CrO_3 und gießt das Reaktionsprod. in W., so erhält man einen hellbraunen, amorphen Nd. — *Bixin* wurde in reinem Zustande erhalten durch Erwärmen von 100 g der mit Aceton gereinigten Paste mit 600 ccm CH_3OH und 50 ccm 22%ig. KOH, Abscheiden des Bixins aus dem Filtrat mit S. und Extraktion mit Chlf. — *Methylbixin*, erhalten durch kurzes Erwärmen von Bixinkalium mit etwas Äthylacetat und überschüssigem Dimethylsulfat. — *α-Hydrobixin*, erhalten durch Einw. von 0,5 g Hydrosulfit auf 0,5 g Bixin in 50 ccm W. + 0,4 ccm 22%ig. KOH und darauffolgendes Ansäuern; rote Nadeln aus Pyridin; wl. in A. und Essigester, besser l. in Chlf. und Essigsäure, sll. in Pyridin; F. (unscharf) ca. 200°. — *α-Hydronorbixin*, erhalten durch Verseifen von Bixin mit KOH, Zugabe von 1 Tl. Hydrosulfit, Erwärmen und Ansäuern; violettrote Nadeln aus Pyridin; swl. in den meisten Solvenzien; unschmelzbar. — Das Reduktionsprod. aus *Methylbixin* und Hydrosulfit bildet (aus Eg.) violette Nadeln; F. 190—192°; wl. in A., Aceton, Essigäther. — *β-Hydrobixin*, erhalten durch Erwärmen einer wss. Bixinatlsg. mit $TiCl_3$-Lsg. in Ggw. von NH_3 (zwecks Abscheidung von Ti_2O_3) auf ca. 50°; Krystalle aus Essigsäureanhydrid; im durchfallenden Lichte rot, im auffallenden schwach violett gefärbt; zll. in Eg., ll. in Pyridin. — *β-Hydronorbixin*. B. analog aus Norbixin bei 70°; mattrote Krystalle aus Essigsäureanhydrid; unschmelzbar; wl. in den meisten Solvenzien. — *Methylbixin* liefert bei der Reduktion mit Ti_2O_3 Krystalle (aus Essigsäureanhydrid) vom F. ca. 170°. Die β-Hydrobixine sind viel leichter oxydierbar als die α-Hydroprodd. — Warme Eg.-Lsgg. von α- oder β-Hydrobixin werden durch Zinkstaub zum gelben *γ-Hydrobixin*, F. 207°, reduziert. — Daß α-Hydrobixin eine frühere Reduktionsstufe darstellt als γ-Hydrobixin, geht aus folgendem Vers. hervor: Schüttelt man eine k. Norbixinlsg. mit Zn-Staub und erwärmt kurze Zeit, dann bildet sich *α-Hydronorbixin*; der mit S. ausgefällte Farbstoff wird mit Eg. gekocht, und der Rückstand in Pyridin aufgenommen; aus der Pyridinlsg. krystallisieren charakteristische violette Parallelogramme. (Chemisch Weekblad **13**. 429—36. 15/4. Rotterdam.) SCHÖNFELD.

Walter Friedmann, *Einwirkung von Schwefel auf Octylen unter Druck.* Wie der Vf. (S. 180) gezeigt hat, entstehen beim Erhitzen von n-Octan mit Schwefel unter Druck die Thiophen- u. Thiophthenderivate $C_8H_{12}S$ u. $C_8H_8S_2$. Die gleichen Verbb. werden beim Erhitzen von Caprylen (Methyl-n-amyläthylen) mit Schwefel erhalten, und zwar das Thiophenderivat in einer Ausbeute von 20% u. das Thiophthenderivat in noch geringeren Mengen als beim Octan. Als weiteres Prod. läßt sich eine *Verb.* $C_{16}H_{28}S$ isolieren, in der ein Thiophenderivat, entsprechend der nebenstehenden Formel, vorliegen dürfte, trotzdem der Körper weder mit Isatin, noch mit Phenanthrenchinon die Thiophenreaktion gibt. Als weiteres Reaktionsprod. wird eine *Verb.* $C_{24}H_{38}S_2$ erhalten, die durch den Zusammentritt von 1 Mol. $C_8H_{12}S$ und 1 Mol. $C_{16}H_{28}S$ in ähnlicher Weise entstehen könnte, wie es bei der B. von Dibenzyl aus Toluol oder von Dinaphthyläthanen aus Methylnaphthalinen bei der Einw. von Schwefel der Fall ist. Zu erwähnen ist noch, daß bei der Einw. von Schwefel auf Octylen aus n-Octyljodid häufig wasserstoffreichere Verbb. entstehen,



die eher für die Formeln $C_8H_{16}S$, $C_{16}H_{32}S_2$, $C_{24}H_{42}S_2$ sprechen. — Die Verss. mit Caprylen werden in der Weise ausgeführt, daß je 25 g des KW-stoffs mit je 6 g Schwefel im Rohr auf 270—280° erhitzt werden. Der Rohrinhalt wird durch Dest. unter 11 mm Druck in sieben Fraktionen zerlegt, aus welchen die oben aufgeführten Verbindungen isoliert werden. Als Destillationsrückstand bleibt eine asphaltartige M. — Fraktion 1 ($Kp._{11}$ 30—50°) besteht im wesentlichen aus unverändertem Caprylen. Fraktion 2 ($Kp._{11}$ 50—70°) liefert das Thiophenderivat $C_8H_{12}S$. Fraktion 3 ($Kp._{11}$ 70—130°) und Fraktion 4 ($Kp._{11}$ 130—145°) scheinen Gemische zu sein; aus Fraktion 4 wird durch Ausfrieren das *Dimethylthiophthen* vom F. 116 bis 117° isoliert. Fraktion 5 ($Kp._{11}$ 145—168°) liefert nach wiederholtem Destillieren die *Verb.* $C_{16}H_{28}S$ als Fl. vom Kp. 160—162°. Diese gibt mit CH_3J kein Additionsprod. und wird weder beim Erwärmen mit alkoh. KOH, noch beim Destillieren über Natrium verändert. Während Fraktion 6 ($Kp._{11}$ 168—175°) eine Mischfraktion zu sein scheint, gibt die Fraktion 7 ($Kp._{11}$ 175—190°) bei der Destillation die *Verb.* $C_{24}H_{38}S_2$ als gelbrotes Öl, das bei 186—188° unter 8 mm Druck übergeht, $D.^{20}$ 0,966 zeigt und sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck zersetzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1551—54. 22/7. [21/6.].) SCHMIDT.

Gustav Heller, *Notiz über die Konstitution des Isatyds.* Gegen die von KOHN und OSTERSETZER (Monatshefte f. Chemie **37**. 25; C. **1916**. I. 1247) aufgestellte Pinakonformel des Isatyds spricht das Verhalten des Isatyds gegen Alkali, von dem es in der Kälte gespalten wird. Vf. erklärt das Zustandekommen des Isatyds so, daß 1 Mol. des primär entstehenden Hydroisatins mit 1 Mol. Isatin zu der chinhydronartigen Substanz zusammentritt, der mit Berücksichtigung der PFEIFFERschen Schreibweise (LIEBIGS Ann. **404**. 1; C. **1914**. I. 1649) etwa nebenstehendes Symbol I. zukäme. Diese Formulierung gestattet nicht nur den Eintritt von vier Acylgruppen, sondern erklärt auch die Aufspaltung mit Alkali, sowie die Leichtigkeit der B. durch Reduktion von Isatin. Auch die Farblosigkeit der Substanz läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß die Bindung der beiden Komponenten doppelt erfolgt und dadurch etwas fester ist, als sie bei Chinhydronen zu sein pflegt. Formel II. ist demnach dasjenige Symbol, das die größte Wahrscheinlichkeit besitzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1406—8. 24/6. [3/6.] Leipzig. Lab. für angew. Chem. u. Pharm. d. Univ.) FÖRSTER.



Otto Diels und **Karl Schleich**, *Über die Bildung und Eigenschaften der aus 1,2 Diketonen und Benzamidin entstehenden Verbindungen. I. Diacetyl und Benzamidin. Diacetyl* und *Benzamidinchlorhydrat* vereinigen sich sehr glatt zu einem krystallinischen Prod., das durch einfachen Zusammentritt der Komponenten entsteht. Die letzteren sind hierbei so locker gefügt, daß bereits beim Kochen mit W. wieder eine nahezu vollständige Spaltung eintritt. Es ist dies eine neue Reinigungs- u. Abscheidungsmethode für Diacetyl. Der *Additionsverb.* $C_{11}H_{14}O_2N_2$,HCl kommt wahrscheinlich Formel I. zu. Man erhält nämlich mit Benzaldehyd eine *Benzalverbindung* $C_{18}H_{18}O_2N_2$, die leicht wieder Benzaldehyd abgibt und nach der eben gemachten Annahme die Formel II. hat. Beim Erhitzen mit Salzsäure spaltet die Verb. $C_{11}H_{14}O_2N_2$,HCl 1 Mol. W. ab und geht in die *Base* $C_{11}H_{12}ON_2$ über, die als ein Glyoxylderivat von der Struktur III. zu betrachten ist. Diese liefert

mit Essigsäureanhydrid in der Kälte eine Acetylverb., die beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Essigsäure verliert und in ein gelbes, amorphes *Prod.* $C_{11}H_{10}N_2$ verwandelt wird, dem die Formel IV. zukommen dürfte. Wird die Base $C_{11}H_{12}ON_2$ oder ihr Acetylderivat mit Essigsäureanhydrid gekocht, so erhält man eine Substanz, die zwar die gleiche Zus. wie das gelbe, amorphe Prod. besitzt, sich aber von ihr durch ihr Krystallisationsvermögen, durch Farblosigkeit und die doppelte Molekulargröße unterscheidet. Vermutlich kann man ihr die Formel V. erteilen. Es ist nicht sicher, ob dieses letztere Prod. bei der einfachen thermischen Zers. der Base auftritt. Sicher wird hierbei stets die gelbe, amorphe Verb. gebildet. Das Hauptprod. des Zerfalls in der Hitze, z. B. beim Kochen mit Benzaldehyd, Nitrobenzol oder Malonester, verdankt aber seine Entstehung der Abspaltung von Formaldehyd; es läßt sich in krystallinischem Zustande fassen und besitzt die Formel eines *Methylphenylglyoxalins* (VI. bezw. VII.). Alle bisher beschriebenen Verbb. sind ausgesprochene Basen und bilden mit Säuren krystallinische, beständige Salze. Um so auffallender ist daher das Verhalten der Base $C_{11}H_{12}ON_2$ gegen Salpetersäure. Hier findet zunächst normale Nitratbildung, dann langsame Oxydation statt, und schließlich entsteht ein Reaktionsprod., das sowohl basische, wie auch saure Eigenschaften zeigt und sich von dem Ausgangsmaterial um den Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet. Berücksichtigt man, daß diese *Verb.* $C_{11}H_{10}ON_2$ gefärbte Metallsalze bildet u. mit Anilin ein Anilinsalz gibt, das schon bei gelinder Wärme in ein Anilid übergeht, so kann man sie als Oxymethylenverb. von der Formel VIII. auffassen.

I. $CH_3\cdot C(OH)$—$(HO)C\cdot CH_3$ / $NH\cdot C(C_6H_5):N$

II. $CH_3\cdot C(O)$—$C(C_6H_5)$—O / $C\cdot CH_3$ / $NH\cdot C(C_6H_5):N$

III. $H_3C\cdot C$—$C(OH)\cdot CH_3$ / $N\cdot C(C_6H_5):N$

IV. $H_3C\cdot C$—$C:CH_2$ / $N\cdot C(C_6H_5):N$

V. $C_6H_5\cdot C\langle{}^{N}_{N:C(CH_3)}\rangle C\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle C\langle{}^{N}_{C(CH_3):N}\rangle C\cdot C_6H_5$

VI. $H_3C\cdot C$—CH_2 / $N\cdot C(C_6H_5):N$

VII. $H_3C\cdot C$=CH / $N:C(C_6H_5)\cdot NH$

VIII. $H_3C\cdot C$—$C:CH\cdot OH$ / $N\cdot C(C_6H_5):N$

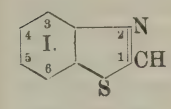
Verb. $C_{11}H_{14}O_2N_2,HCl$ (I.). Aus Benzamidinchlorhydrat in lauwarmem Wasser mittels Diacetyl und einer wss. Lsg. von Na-Acetat. Krystalle aus W., färbt sich von 140° an gelb, schm. bei 165°; wl. in kaltem W. ohne Färbung; die wss. Lsg. schmeckt bitter. Löst sich in w. W. mit gelber Farbe unter Abspaltung von Diacetyl. Beim Erwärmen mit verd. HCl findet weder Gelbfärbung, noch Abspaltung von Diacetyl statt, nur ein kleiner Teil des Salzes geht ohne Farbe in Lsg. Ein Überschuß von Alkali bewirkt nach vorübergehender Lsg. des Salzes eine intensive Gelbfärbung und die Abscheidung eines feinen Nd. Bei der Zers. des Salzes mit der berechneten Menge Alkali erhält man eine feinkrystallinische Substanz, die offenbar aus der freien Base besteht und mit HCl das obige Additionsprod. zurückliefert. — *Verb.* $C_{18}H_{18}O_2N_2$ (II.). Aus der Verb. $C_{11}H_{14}O_2N_2,HCl$ in NaOH mittels Benzaldehyd. Krystalle, F. 175°; unl. in W.; gibt mit HNO_3, H_2SO_4 und HCl Salze, die in W. ll. sind. — *Verb.* $C_{11}H_{12}ON_2$ (III.). Aus der Verb. $C_{11}H_{14}O_2N_2,HCl$ mittels verd. HCl (D. 1,05) auf dem Wasserbade. Prismen aus Methylalkohol; schm. bei 202—203° unter Gelbfärbung, Zers. und Abgabe von Formaldehyd; kaum l. in W. und h. Bzl., leichter in Methylalkohol und A. — $C_{11}H_{12}ON_2,HCl$. Nadeln; F. 167—168° unter Gelbfärbung und Zers. — *Sulfat.*

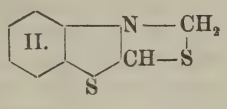
Nadeln. — *Nitrat.* Prismen. — *Verb.* $C_{18}H_{17}O_2N_3$. Beim Erwärmen der Verb. $C_{11}H_{12}ON_2$ mit Phenylisocyanat. Säulenförmige Krystalle aus Methylalkohol, F. 227°; l. in A.; fast unl. in W. u. Ä. — *Acetylverb.* $C_{13}H_{14}O_2N_2$. Aus der Verb. $C_{11}H_{12}ON_2$ u. Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temp. Krystalle aus Acetonitril, F. 133°; l. in A., Methyläthylketon, Acetonitril. — *Verb.* $C_{11}H_{10}N_2$ (IV.). Beim Erhitzen der Acetylverb. auf 140—160°. Amorphe, gelbe M., schm. bei 160—200°; l. in A. und Eg.; zieht aus der Luft W. an. — *Verb.* $C_{22}H_{20}N_4$ (V.). Beim Kochen der Verb. $C_{11}H_{12}ON_2$ oder ihrer Acetylverb. mit Essigsäureanhydrid. Krystalle mit 2 Mol. A. aus A.; beginnt bei 80° zu schm., wird wieder fest, sintert von 160° an, ist bei 210° völlig geschmolzen. Verliert den Krystallalkohol bei 14-tägigem Stehen im Vakuum über H_2SO_4, durch 2-stünd. Erhitzen im Vakuum auf 100° über P_2O_5 oder beim Aufkochen mit W. Die alkoholfreie Verb. schm. bei 222°. Ist in W. fast unl. — *α-Methyl-μ-phenylglyoxalin* (VI. oder VII.). Beim Kochen der Verbindung $C_{11}H_{12}ON_2$ mit Malonester. Nadeln aus Methylalkohol oder Pyridin, F. 293°; fast unl. in W., sonst meist wl. — *Verb.* $C_{11}H_{12}O_2N_2$. Aus der Verb. $C_{11}H_{12}ON_2$ mittels HNO_3 (D. 1,4). Nadeln aus W., schm. bei 108° unter Wasserabspaltung, wird wieder fest und schm. zum zweiten Male bei 160°; ll. in A., wl. in Bzl. u. Toluol ohne Färbung; l. in W. und Alkalien mit gelber Farbe. Die Wasserabspaltung findet sehr leicht statt, ebenso nimmt aber die wasserfreie Verb. $C_{11}H_{10}ON_2$ aus nicht ganz trocknen Lösungsmitteln W. auf. Die wasserfreie *Verb.* $C_{11}H_{10}ON_2$ (VIII.) wird durch 2-stünd. Erhitzen der Verb. $C_{11}H_{12}O_2N_2$ auf 130° erhalten. Sie krystallisiert aus Acetonitril in Plättchen. — *Anilinsalz,* $C_{17}H_{17}ON_3$. Aus der Verb. $C_{11}H_{10}ON_2$ u. Anilin. Gelbe Nadeln aus Acetonitril, F. 115—116°; ll. in A., Chlf., Acetonitril, weniger l. in W. und Ä.; die Lsg. in verd. SS. ist farblos, in Alkalien tiefgelb. — *Anilid,* $C_{17}H_{17}N_3$. Beim Erhitzen des Anilinsalzes im Vakuum auf 80° Krystalle aus Acetonitril, F. 175°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1711—21. 22/7. [3/7.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

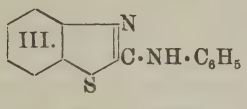
Berthold Rassow, Wilhelm Döhle und **Edwin Reim,** *Über neue Derivate des Benzothiazols und seiner Homologen.* Es sollte ursprünglich untersucht werden, ob das dem Thionaphthen analog gebaute *Benzothiazol* (I.) durch Schwefelsesquioxyd zu Farbstoffen kondensiert wird.

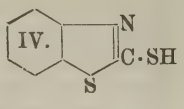
1. **B. Rassow** und **W. Döhle,** *Über neue Derivate des Benzothiazols.* Bei der Einw. von Schwefelsesquioxyd auf Benzothiazol entstehen zwar gelbe, unl. Substanzen, dieselben lassen sich aber nicht verküpen und haben nicht den Charakter von Farbstoffen der Thioindigogruppe. Im Anschluß hieran haben die Vff. die *Sulfosäuren des Benzothiazols* und ihren Abbau näher untersucht. Zur Darst. des *Benzothiazols* wurde die Methode von MÖHLAU und KROHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 60) benutzt und gleichzeitig eine Unters. der hierbei entstehenden Nebenprodd. angeschlossen. Ein Nebenprod. dieser Rk., Einw. von Schwefel auf *Dimethylanilin,* ist schon von den genannten Autoren als *Verb.* $C_6H_7NS_2$ beschrieben und als der Formel II. entsprechend angenommen worden. Diese Formel haben die Vff. bestätigt und die Verb. als *Benzothiazolmethensulfid* bezeichnet. Zwei weitere Nebenprodd. wurden als *1-Anilidobenzothiazol* (III.) und als *1-Mercaptobenzothiazol* (IV.) identifiziert, während ein drittes Nebenprod. in so geringer Menge entstand, daß es nicht näher untersucht werden konnte. Bei der Sulfonierung des Benzothiazols entstanden gleichzeitig drei Monosulfosäuren, die als 6-, 5- u. 3-Sulfosäure aufgeklärt wurden. Bei der Sulfonierung des Benzothiazolmethensulfids entstand nur eine Sulfosäure. Bei der Oxydation des Benzothiazolmethensulfids mit Salpetersäure haben schon MÖHLAU und KLOPFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 3166; C. **99**. I. 343) eine Base erhalten, die sie als *Iso-μ-methylbenzolthiazol* (V.) bezeichnen. Diese Konstitution wurde bestätigt gefunden. Außerdem entsteht bei

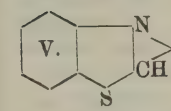
dieser Oxydation eine *Verb.* $C_{16}H_{16}O_3N_2S_2$, die wahrscheinlich das *Disulfid des Formylmethylaminothiophenols* (VI.) ist. Bei der Oxydation der Benzothiazolmethensulfidsulfosäure entsteht anscheinend die entsprechende *Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure* (VII.) und ein Anhydrid derselben, dessen Konstitution nicht aufgeklärt werden konnte.

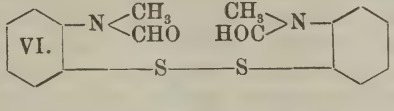


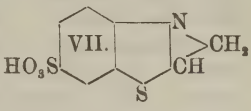












Experimentelles. *Dimethylanilin* liefert beim Erhitzen mit Schwefel neben *Benzothiazol* (I.) (Kp. 227—233°) *Benzothiazolmethensulfid* (II.), das schon von Mörlau und Krohn als *Verb.* $C_8H_7NS_2$ beschrieben worden ist (Krystalle aus A., F. 88—89°), *Anilidobenzothiazol*, $C_{13}H_{10}N_2S$ (III.) (Krystalle aus verd. Methylalkohol oder Bzl., F. 157—158°), *Mercaptobenzothiazol*, $C_7H_5NS_2$ (IV.) (Krystalle aus verd. A., verd. Eg. oder Lg., F. 179°) und eine *nicht aufgeklärte Verb.*, die aus Tetrachloräthan in Tafeln vom F. 265° krystallisiert. Benzothiazol liefert mit rauchender Schwefelsäure bei 100° folgende drei Sulfosäuren: *6-Benzothiazolsulfosäure*, $C_7H_5O_3NS_2 + {}^1/_2H_2O$ (analog I.). Flache Prismen. Wird über das wl. Cadmiumsalz gereinigt. — $AgC_7H_4O_3NS_2 + {}^1/_2H_2O$. — *3-Benzothiazolsulfosäure*, $C_7H_5O_3NS_2$. Stark lichtbrechende Prismen aus W. — $Ba(C_7H_4O_3NS_2)_2$. — *5-Benzothiazolsulfosäure*, $C_7H_5O_3NS_2$. Flache Prismen aus W. — $Ba(C_7H_4O_3NS_2)_2$. — 6-Benzothiazolsulfosäure liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge *1,2,3-Aminothiophenolsulfosäure*, $C_6H_7O_3NS_2 + H_2O$. Lange, feine Nadeln aus verd. Salzsäure. Analog liefert 3-Benzothiazolsulfosäure *1,2,6-Aminothiophenolsulfosäure*, $C_6H_7O_3NS_2$. Kurze Prismen aus verd. Salzsäure. 5-Benzothiazolsulfosäure liefert *1,2,4-Aminothiophenolsulfosäure*, $C_6H_7O_3NS_2$. Kleine, wl. Nadeln aus verd. Salzsäure. Diese drei Aminothiophenolsulfosäuren liefern beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter Druck die entsprechenden Anilinsulfosäuren.

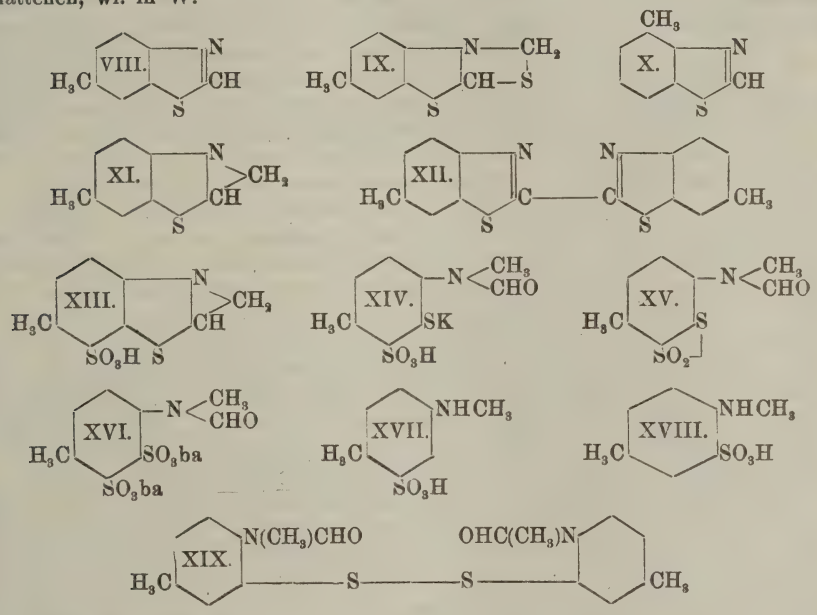
Jodmethylat des Benzothiazolmethensulfids, $C_8H_7NS_2,CH_3J$. Krystalle aus A., F. 139°. — *Jodäthylat des Benzothiazolmethensulfids*, $C_8H_7NS_2,C_2H_5J$. Krystalle aus A., F. 132°. Benzothiazolmethensulfid liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 200—230° Monomethylaminothiophenol. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert Benzothiazolmethensulfid neben dem schon bekannten *Iso-μ-methylbenzothiazol* (V.) eine *Verb.* $C_{16}H_{16}O_2N_2S_2$ (*Disulfid des Formylmethylaminothiophenols*?) (VI.?). Parallelogrammförmige Tafeln aus A., F. 107—108°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln, außer Ä., unl. in Alkalien und verd. Salzsäure. Liefert beim Schmelzen mit Kali Monomethylanilin, Methylaminothiophenol u. Ameisensäure. — Perjodid, $C_{16}H_{14}O_2N_2S_2J_4$. Braungrüne Nadeln aus A., F. 150—151°. — *Benzothiazolmethensulfidsulfosäure*, $C_8H_7O_3NS_3$. Aus Benzothiazolmethensulfid u. rauchender Schwefelsäure. Flache Nadeln, F. 134°, sll. in W., unl. in organischen Lösungsmitteln. Bildet zwl. Alkalisalze. — $Ba(C_8H_6O_3NS_3)_2$. Feine Schuppen, swl. in W. — $AgC_8H_6O_3NS_3$. Weiße Nadeln aus W. Liefert beim Kochen mit Barytwasser *Methylamino-2-thiophenol-4-sulfosäure*, $C_7H_9O_3NS_2$. Farblose Nadeln, swl. in k. W. Zers. sich bei 237°. Die Alkalisalze und das Bariumsalz sind ll. Das Kobaltsalz zeigt tiefgrüne Färbung, die beim Einleiten von Sauerstoff verschwindet. Nickel gibt rotbraune Färbung. — *Disulfid der Methylaminothiophenylsulfosäure.*

Aus der Thiophenolsulfosäure durch wiederholtes Eindampfen. Kurze, gelbe Nadeln aus W. — Ba-Salz, wl., kleine Nadeln. Das Co-Salz ist nicht so auffallend gefärbt, wie das der Thiophenolsulfosäure. — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor liefert die Methylaminothiophenolsulfosäure *p-Methylaminobenzolsulfosäure*, $C_7H_9O_3NS$. Flache Tafeln aus W. Zers. sich bei 244°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Chinon. — Benzothiazolmethensulfidsulfosäure geht bei der Oxydation mit Salpetersäure in *Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure*, $C_8H_7O_3NS_2$ (VII.), über. Nadeln aus W. Geht in alkal. Lsg. sehr leicht unter Wasseraufnahme in Formylmethylaminothiophenolsulfosäure über, die leicht Ameisensäure abspaltet, beim Ansäuern aber teilweise wieder in Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure übergeht. Beim Erwärmen mit W. auf 100° bildet die Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure ein *Anhydrid*, $C_8H_5O_2NS_2$. Kurze, stark lichtbrechende Prismen, die leicht wieder in das Hydrat übergehen, unl. in organischen Lösungsmitteln. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht auch aus der Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure die oben erwähnte *Methylamino-2-thiophenol-4-sulfosäure*. Bei der Oxydation der Iso-μ-methylbenzothiazolsulfosäure mit Kaliumpermanganat in sodaalkal. Lsg. entsteht anscheinend *Formylmethylanilin-2.4-disulfosäure*, die aber nur in Form eines unreinen Silbersalzes, $C_8H_7O_7NS_2Ag_2$, erhalten werden konnte. Auch das Iso-μ-methylbenzothiazol liefert bei der Kalischmelze Monomethylaminothiophenol.

2. **B. Rassow** und **E. Reim**, *Neue Derivate des o- und p-Toluthiazols*. Anknüpfend an die Ergebnisse der vorstehenden Arbeit haben die Vff. die Einw. des Schwefels auf die Dimethyltoluidine untersucht, um zu den Homologen des Benzothiazols, des Benzothiazolmethensulfids und des Iso-μ-methylbenzothiazols zu gelangen. Die Einw. von Schwefel auf Dimethyl-p-toluidin verläuft wie beim Dimethylanilin; es entsteht also *p-Toluthiazol* (VIII.) u. *p-Toluthiazolmethensulfid* (IX.). Aus dem Dimethyl-o-toluidin entsteht *o-Toluthiazol* (X.) nur in sehr geringer Menge, und das entsprechende Methensulfid konnte überhaupt nicht nachgewiesen werden; dagegen entstand in geringer Menge *s-Di-o-tolylthioharnstoff*, $S : C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. Beide Toluthiazole liefern bei der Kalischmelze die entsprechenden Aminothiophenole, die in Form ihrer Disulfide isoliert wurden. Beide Toluthiazole ließen sich leicht sulfonieren, lieferten aber nur je eine Monosulfosäure. Das p-Toluthiazolmethensulfid verhält sich im allgemeinen ebenso, wie die Benzolverb. Mit Bromwasser liefert es eine *Base* C_9H_9ONS, deren Konsitution nicht aufgeklärt werden konnte. Die Oxydation des Methensulfids liefert *Iso-μ-methyl-p-toluthiazol* (XI.) u. daneben geringe Mengen von *Di-p-toluthiazol* (XII.). Die freie Base des Iso-μ-methyltoluthiazols ist sehr schwer zu isolieren. Dieselbe bildet ein Natriumsalz, das wahrscheinlich als Formylmethylaminothiokresolnatrium aufzufassen ist, da es sich zu dem Salz der entsprechenden Sulfosäure oxydieren läßt, die in Ameisensäure u. Monomethyl-p-toluidinsulfosäure zerfällt. Die durch Oxydation von p-Toluthiazolmethensulfidsulfosäure oder durch Sulfonierung von Iso-μ-methyl-p-toluthiazol entstehende *Iso-μ-methyl-p-toluthiazolsulfosäure* hat wahrscheinlich nicht die normale Formel XIII. Ihr Kaliumsalz, das durch W. vollständig gespalten wird, entspricht vermutlich der Formel XIV., und die freie S., die neutral reagiert, hat wahrscheinlich die Anhydridform XV. Auch eine Nitroverb. zeigt das gleiche Verhalten. Bei der Oxydation der S. entsteht das Salz einer *Formylmethyl-p-toluidinsulfosäure* (XVI.), die in freiem Zustande die Formylgruppe u. die zum Stickstoffatom o-ständige Sulfosäuregruppe abspaltet und *Monomethyl-p-toluidinsulfosäure-1,4,3* (XVII.) liefert.

Experimentelles. *Dimethyl-o-toluidin* liefert beim Erhitzen mit Schwefel neben o-Toluidin und *s-Di-o-tolylthioharnstoff*, $S : C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ (Krystalle aus absol. A., F. 165°. Mit Wasserdampf flüchtig; verdampft beim Erhitzen). — *o-To-*

luthiazol, C_8H_7NS (X.). Farbloses, chinolinartig riechendes Öl, Kp. 252—253° (unkorr.). — Hydrochlorid. Nadeln aus A., wl. in Ä. Spaltet leicht HCl ab. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. — Chloroaurat. Nadeln. — $SnCl_2$-Doppelsalz. Rhombische Prismen. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Sechseckige Blättchen, zll. in A. und Ä. — *Pikrat.* Rhombische Blättchen. — *Ferrocyanat.* Hellgrüne, rechteckige Blättchen, unl. in Ä. Ohne F. — *Jodmethylat.* Farblose Nadeln aus A., F. ca. 201—203°. o-Toluthiazol liefert bei der Kalischmelze Aminothiokresol. — *o-Toluthiazolsulfosäure*, $C_8H_7O_3NS_2$. Aus o-Toluthiazol mit rauchender Schwefelsäure. Krystalle aus W. (Prismatische Nadeln mit 1 Mol. H_2O.) Verkohlt beim Erhitzen. Die meisten Salze sind ll. in W. — Ag-Salz. Lange Nadeln, wl. in W. — Ba-Salz. Sechseckige Blättchen, wl. in W.

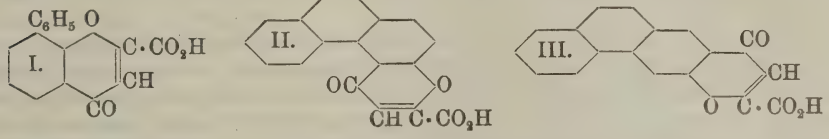


Dimethyl-p-toluidin liefert beim Erhitzen mit Schwefel neben p-Toluidin *p-Toluthiazol* u. *p-Toluthiazolmethensulfid*. — *p-Toluthiazol*, C_8H_7NS (VIII.). Angenehm riechendes, farbloses Öl, Kp. 255°. Mit Wasserdampf flüchtig. — Hydrochlorid, C_8H_7NS,HCl. Weiße Nadeln, zll. in A., wl. in Ä. Wird durch W. gespalten. — Chloroaurat. Gelbe Nadeln. — Chloroplatinat. Prismatische Nadeln. — $SnCl_2$-Doppelsalz. Nadeln. — $HgCl_2$-Doppelsalz, $C_8H_7NS \cdot HgCl_2$. Nadeln aus A. oder Bzl., F. 193—194° unter Zers. Wird durch W. zerlegt. — *Ferrocyanat.* Hellgrüne, prismatische Säulen aus A. Ohne F. — *Oxalat.* Rhombische Prismen, wl. in Ä. — *Jodmethylat*, $C_8H_7NJ;CH_3J$. Gelbe, rechteckige Blättchen aus absol. A., F. ca. 198—204°. — Das Jodäthylat ist zersetzlich. — *p-Toluthiazolsulfosäure*, $C_8H_7O_3NS_2$. Aus p-Toluthiazol mit rauchender Schwefelsäure bei 100°. Rhombische Prismen aus W. Verkohlt beim Erhitzen. — $AgC_8H_6O_3NS_2$. Weiße Nadeln aus W. — Cu-Salz. Hellblaue, prismatische Säulen. — Cd-Salz. Rechteckige Blätter. — Sn-Salz. Rhombische Tafeln. — *p-Toluthiazolmethensulfid*, $C_9H_9NS_2$ (IX.). Farblose Prismen aus A., F. 134°. Ohne Zers. destillierbar. Unl. in verd. SS. Gelb l. in konz. H_2SO_4. — $HgCl_2$-Doppelsalz, wl. Liefert bei der Kalischmelze Methylaminothiokresol. — *Jodmethylat*, $C_9H_9NS_2,CH_3J$. Hellgelbe Prismen aus A. Ohne F. Leicht zersetzlich. *Verb.* C_9H_9ONS unbekannter Konstitution. Aus p-Toluthiazolmethen-

sulfid und Bromwasser. Krystalle aus verd. A., F. 78°; ll. in allen organischen Lösungsmitteln, unl. in verd. Säuren. — *Perjodid des p-Toluthiazolmethensulfids*, $C_9H_9NS_2J_2$. Rechteckige, rotbraune Blättchen aus A. Beständig gegen h. W. — *p-Toluthiazolmethensulfidsulfosäure*, $C_9H_9O_3NS_3 + 2H_2O$. Nadeln aus starker Salzsäure, ll. in W., unl. in wasserfreien, organischen Lösungsmitteln. Verkohlt beim Erhitzen. K- und Na-Salz. Nadeln, ll. in W. — Ba-Salz. Nadeln. Mn-, Ni-, Co- und Zn-Salz. Nadeln, wl. in W. Pb-Salz. Krystallinischer Nd., wl. in W. Ag- und Hg-Salz. Gallerte, wl. in W. — Cu-Salz. Grüne Flocken. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure die weiter unten beschriebene *Iso-μ-methyl-p-toluthiazolsulfosäure*, $C_9H_9O_3NS_2 + H_2O$. — *Iso-μ-methyltoluthiazol.* Aus p-Toluthiazolmethensulfid durch Oxydation mit Salpetersäure. Die freie Base konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden. Rotes Öl. — C_9H_8NSH,H_2SO_4. Prismen aus A., ll. in W., unl. in Ä., F. 203—204°. Titriert sich dreibasisch. — $C_9H_9NS,HCl + H_2O$. Tafeln aus A. Ohne F. Titriert sich zweibasisch; ll. in W. — $HgCl_2$-Doppelsalz. Nadeln. — Chloroplatinat. Krystallinischer Nd. — Chromat. Gelbe Nadeln, l. in h. W. — *Ferrocyanid.* Sechseckige Blättchen, l. in h. W., unl. in A. — *Pikrat.* Gelbe Prismen. — Die *Metallsalze des Iso-μ-methyl-p-toluthiazols* entsprechen wahrscheinlich der Formel eines Formylmethylaminothiokresols. — $NaC_9H_{10}ONS + H_2O$. Krystalle aus A. Rhombische Blätter, unl. in Äther. — AgC_9H_8ONS. Amorpher Nd., unl. in W. und Ammoniak, ll. in A. — *Di-p-toluthiazol*, $C_{16}H_{12}N_2S_2$ (XII.). Als Nebenprod. bei der Oxydation von p-Toluthiazolmethensulfid mit konz. Salpetersäure. Gelbliche, rechteckige Blättchen aus Bzl., F. 270°, unl. in verd. SS. und Alkalien, unl. in A. und Ä., l. in konz. SS. — *Disulfid des Formylmethyl-1-amino-2-toluthiophenols*, $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2$ (XIX. ?). Aus dem Sulfat oder Hydrochlorid des Iso-μ-methyl-p-toluthiazols durch Neutralisieren mit Natronlauge und Stehenlassen an der Luft. Weiße Krystalle, unl. in verd. SS. u. Alkalien, l. in konz. SS. und allen organischen Lösungsmitteln, außer PAe. Fällt beim Umfällen mit W. als Öl aus. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Eindampfen mit Salzsäure das Salz des Iso-μ-methyl-p-toluthiazols zurück. — *Verb.* $C_{10}H_{13}ONS$ (*Methyläther des Formylmethylaminotoluthiophenols* ?). Aus dem Silbersalz des Iso-μ-methyl-p-toluthiazols mit Methyljodid. Öl, das bei langem Stehen einige Krystalle abscheidet. — *Formylmethyl-p-toluid-o-sulfosäure* (analog XVIII.). Das Ba-Salz, $(C_9H_{10}O_4NS)_2Ba$, entsteht aus dem Ba-Salz des Iso-μ-methyltoluthiazols durch Oxydation mit Bariumpermanganat. Die freie S. ist unbeständig und geht unter Abspaltung von Ameisensäure über in *Monomethyl-p-toluidinsulfosäure-1,4,2*, $C_8H_{11}O_3NS$ (XVIII.). Weiße Prismen aus W. Zers. sich beim Erhitzen. 100 g W. lösen bei 0° 0,666 g, bei 18° 1,159 g. Die Salze sind ll. in W. — *Iso-μ-methyl-p-toluthiazolsulfosäure*, $C_9H_9O_3NS_2 + H_2O$ (XIII. oder XV.). Aus p-Toluthiazolmethensulfidsulfosäure durch Oxydation mit Salpetersäura oder aus dem Sulfat des Iso-μ-methyl-p-toluthiazols mit rauchender Schwefelsäure. Rhombische Prismen aus W., wl. in k. W. Die Lsg. reagiert neutral; unl. in organischen Lösungsmitteln. 100 g W. lösen bei 0° 0,088 g, bei 21° 0,198 g wasserfreie S. Zers. sich über 250°. Die Alkalisalze sind in W. vollkommen hydrolysiert. Die Salze entsprechen wahrscheinlich der Formel XIV. — $K_2C_9H_9O_4NS_2 + H_2O$. Sehr hygroskopischer, krystallinischer Nd. mit A. — $C_9H_9O_3NS_2,HgCl_2$. Spitze Nadeln aus Sublimatlsg. — *Iso-μ-methylnitro-p-toluthiazolsulfosäure*, $C_9H_8O_5N_2S_2$. Aus vorstehender Verb. mit Salpeterschwefelsäure bei 120°. Spitze Nadeln, swl. in sd. W. Die Lsg. reagiert neutral; l. in konz. SS., unl. in organischen Lösungsmitteln. Rot l. in Alkalien. Die Alkalisalze werden von W. hydrolysiert. — $K_2C_9H_9O_6N_2S_2 + 1^1/_2H_2O$. Tiefroter Nd. mit A. Das Ba-Salz der Iso-μ-methyl-p-toluthiazolsulfosäure liefert bei der Oxydation mit Bariumpermanganat das Ba-Salz der *Formylmethyl-p-toluidinsulfosäure-1,4,2,3*. Das Salz $C_9H_9O_7NS_2Ba + 2H_2O$ (XVI.) bildet

weiße, prismatische Nadeln. Die freie S. ist unbeständig. Sie liefert unter Abspaltung von Ameisensäure *Monomethyl-p-toluidinsulfosäure-1,4,3*, $C_8H_{11}O_3NS$ (XVII.). Weiße, sechseckige Blättchen, ll. in W., unl. in organischen Lösungsmitteln. Zers. sich beim Eindampfen der wss. Lsg. Die Salze sind ll. in W. — $NaC_8H_{10}O_3NS + H_2O$. Farblose, sechseckige Blättchen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **93**. 183—253. 18/6. Leipzig. Chem. Lab. d. Univ. Technol. Abt.) POSNER.

Amy Rose Watson, *Synthese des 8-Phenyl-γ-benzopyrons und eines γ-Phenanthropyrons.* Die Na-Derivate des 2-Oxydiphenyls und 3-Phenanthrols geben mit Chlorfumarsäureester 2-Diphenylyl-, bezw. 3-Phenanthroxyfumarsäureester; die entsprechenden SS. gehen bei Abspaltung von W. in 8-Phenyl-γ-benzopyron-2-carbonsäure (I.), bezw. in eine Phenanthropyroncarbonsäure (II. oder III.) über, die bei der Dest. die entsprechenden Pyrone liefern. 8-Phenyl-γ-benzopyron hat dieselbe Empfindlichkeit gegen Jod wie das isomere Flavon (BARGER, STARLING, Journ. Chem. Soc. London **107**. 411; C. **1915**. II. 229); die Empfindlichkeit des γ-Phenanthropyrons liegt zwischen denen der beiden Naphthaflavone.



Experimentelles. *2-Diphenylyloxyfumarsäureäthylester*, $C_{20}H_{20}O_5 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CO_2C_2H_5) : CH \cdot CO_2C_2H_5$, aus dem Na-Derivat des 2-Oxydiphenyls bei kurzem Erhitzen mit 1 Mol. Chlorfumarsäureäthylester, zähe Fl., Kp.$_2$ 185°, gibt bei 1-stünd. Kochen mit alkoh. KOH *2-Diphenylyloxyfumarsäure*, $C_{16}H_{12}O_5$, rahmfarbige Prismen aus wss. A., F. 210°. — *8-Phenyl-γ-benzopyron-2-carbonsäure*, $C_{16}H_{10}O_4$ (I.), aus 2-Diphenylyloxyfumarsäure in konz. H_2SO_4 in 24 Stdn., gelbliche Nadeln aus wss. A., F. 249°, sublimiert unzers. unter 2 mm Druck; *Äthylester*, $C_{18}H_{14}O_4$, mittels A. und HCl erhalten, gelbe Nadeln aus A., F. 133°. — *8-Phenyl-γ-benzopyron*, $C_{15}H_{10}O_2$, aus 8-Phenyl-γ-benzopyron-2-carbonsäure bei 270° unter 20—30 mm Druck, farblose Nadeln aus wss. A., F. 112°; gibt ein in A. sehr leicht dissoziierendes Chloroplatinat. — *3-Phenanthroxyfumarsäure*, $C_{18}H_{12}O_5 = C_{14}H_9O \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$, aus dem trocknen Na-Derivat des 3-Phenanthrols, in Toluol aufgeschlämmt, bei kurzem Erhitzen mit Chlorfumarsäureester; der entstandene Ester, Kp.$_2$ 210—220°, wird mit alkoh. KOH hydrolysiert; Krystalle aus Eg., F. 223°. — *Phenanthropyroncarbonsäure* (II. oder III.), aus 0,9 g 3-Phenanthroxyfumarsäure bei 2—3-stünd. Kochen mit 3,35 g P_2O_5 in Xylol, amorph; zerfällt bei 270—280° (2 mm) in CO_2 und *γ-Phenanthropyron*, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 162 bis 164°, das nur in geringer Menge erhalten wurde. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 303—7. April. [9/3.] Englefield Green, Surrey. Royal HOLLOWAY College.) FRANZ.

Otto Diels und **Ernst Fischer**, *Über das N-Demethylokodein.* (2. Mitteilung.) (1. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2043; C. **1914**. II. 539.) Bereits früher haben die Vff. darauf hingewiesen, daß das von ihnen dargestellte *N-Demethylokodein* möglicherweise schon von FREUND und SPEYER erhalten worden ist, ohne daß es als solches erkannt wurde. Wie die genannten Autoren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2339; C. **1911**. II. 1150) gezeigt haben, geht die Kodeinoxydsulfosäure in wss. Suspension bei der Einw. von Kaliumchromat unter Abspaltung von Formaldehyd in eine neue Verb. über, der sie die Formel $C_{18}H_{23}O_5NS$ erteilten, und die sie als *„Kodeinoxydsulfosäurehydrat"* bezeichneten. Maßgebend für diese Auf-

fassung scheint das Ergebnis der Elementaranalyse gewesen zu sein; Bestst. des Schwefels und des Stickstoffs fehlen. Die von den Vff. ausgeführte Nachprüfung hat ergeben, daß das vermeintliche „Kodeinoxydsulfosäurehydrat" eine *Sulfosäure des N-Demethylokodeins* ist, die sich aus der Kodeinoxydsulfosäure durch Abspaltung der am Stickstoff haftenden Methylgrupe als Formaldehyd bildet. Sie geht beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf in das *N-Demethylokodein* über. Wie zu erwarten, ist für die Entmethylierung des Kodeins die Umwandlung des Kodeinoxyds in eine Sulfosäure unnötig; Kodeinoxyd selbst geht beim Erwärmen mit verd. Chromsäure unter Abspaltung von Formaldehyd in N-Demethylokodein über. — Die *N-Demethylokodeinsulfosäure*, $C_{17}H_{19}O_6NS$, wurde genau nach den für das „Kodeinoxydsulfosäurehydrat" angegebenen Vorschriften von FREUND u. SPEYER dargestellt und vollständig durchanalysiert. Ihr Zersetzungspunkt liegt bei etwa 335°. — Durch Erhitzen der Sulfosäure mit W. im Rohr auf 180° und durch nachfolgende Behandlung des Rohrinhalts mit verd. HCl erhält man das *N-Demethylokodeinchlorhydrat*. — Die *Darst. des N-Demethylokodeins aus Kodeinoxyd* erfolgt durch Erwärmen des Oxyds mit 10%ig. wss. Kaliumchromatlsg. auf dem Wasserbade. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1721—24. 22/7. [3/7.] Kiel. Chem. Inst. der Univ.) SCHMIDT.

J. Gadamer, *Über das r-Corydalin*. Nach Unterss. von **Walter Klee**. (Vgl. Arch. der Pharm. **253**. 274; C. **1915**. II. 712.) Bekanntlich sind im Corydalin zwei unsymm. C-Atome vorhanden. Die beiden opt.-inakt. Corydaline sind stereoisomer: das bei 135° schm. ist das rac. Corydalin, das bei 158—159° schm. das rac. Mesocorydalin. Alle Bemühungen, das rac. Corydalin in seine opt.-akt. Komponenten zu zerlegen, sind jedoch bisher mißglückt. Wie inzwischen von W. KLEE festgestellt worden ist, läßt sich das rac. Corydalin in derselben Weise wie das natürliche Corydalin durch Behandlung mit konz. H_2SO_4 in eine Sulfosäure verwandeln, u. die so gewonnene rac. Corydalinsulfosäure mit Hilfe des Brucinsalzes glatt in die opt.-akt. Komponenten spalten, von denen die d-Komponente mit der aus dem natürlichen Corydalin gewonnenen d-Corydalinsulfosäure identisch ist. Damit ist also das i-Corydalin vom F. 135° endgültig als rac. Corydalin erkannt. Verss., auf Umwegen auch das l-Corydalin darzustellen, mißlangen. Eine Abspaltung der Sulfogruppe aus der l-Corydalinsulfosäure durch Na-Amalgam nach FRIEDLÄNDER und LUCH gelang nicht. Negativ verliefen auch die Verss., durch Erhitzen der Corydalinsulfosäure mit KOH zu Homologen des Columbamins und Jatrorrhizins zu gelangen; bei der Kalischmelze trat eine tiefgreifende Zers. des Ringsystems ein, während beim Erhitzen mit W. auf 220—230° Körper erhalten wurden, welche mit Tetrahydrocolumbamin oder -jatrorrhizin keine Ähnlichkeit zeigten. Bei der Oxydation mit Jodlsg. gibt die Corydalinsulfosäure nicht 4, sondern nur 2 H-Atome ab; dabei zeigte das sich von der d-Corydalinsulfosäure ableitende Prod. eine ziemlich starke Linksdrehung. Diese Tatsache scheint ganz unzweifelhaft zu beweisen, daß die im Corydalin enthaltenen beiden unsymm. C-Atome nicht derart miteinander verbunden sein können, daß sie bei der Dehydrierung, d. h. bei Eintritt einer Doppelbindung, beide symm. werden können, daß ferner die Dehydrierung des Corydalins in zwei Phasen verlaufen dürfte, und daß der Eintritt der Sulfosäuregruppe an einer Stelle stattgefunden haben muß, die einen Einfluß auf die Oxydierbarkeit und die optische Funktion des nach Abspaltung von 2 H-Atomen übrig bleibenden einen unsymm. C-Atomes ausüben kann. Mit der letzteren Annahme befindet sich das $[\alpha]_D$ der d-Corydalinsulfosäure u. das freilich noch nicht genau bestimmte $[\alpha]_D$ der Didehydrocorydalinsulfosäure in Übereinstimmung.

Beschreibung der Verss. Energische Reduktion des *Dehydrocorydalins* führt ausschließlich zum rac. Corydalin, langsame Reduktion zu einem annähernd äquimolekularen Gemisch von rac. Corydalin und rac. Mesocorydalin. So liefert

Dehydrocorydalin bei der Reduktion mittels platinierten Zinks und verd. H_2SO_4 auf dem Wasserbade nur *rac. Corydalin*, die Ausbeute ist aber nicht quantitativ. Wird dagegen Dehydrocorydalinchlorhydrat in alkoh. Lsg. mit Zinkstaub u. verd. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. reduziert, so erhält man in sehr guter Ausbeute *rac. Mesocorydalin* und rac. Corydalin. Zur Trennung der beiden Corydaline verd. man die reduzierte Lsg. mit W., entfernt den A. im Vakuum, übersättigt mit NH_3, schüttelt mit Ä. aus, filtriert die äth. Lsg. durch ein Natriumsulfatfilter u. dunstet das Filtrat auf etwa 300 ccm ein. Nach einigen Stunden hat sich das rac. Mesocorydalin in Nadeln abgeschieden. Nimmt man den Verdunstungsrückstand der äth. Mutterlauge in A. auf, so krystallisiert das rac. Corydalin aus. Rac. Mesocorydalinchlorhydrat, Krystalle mit einem Mol. W., F. 238—240° unter Zers., F. wasserfrei 247—248°. Sulfat, kleine, glänzende Krystalle aus Wasser. Nitrat, farblose, glänzende, wasserfreie Krystalle, F. 207—208° unter Zers. Chloraurat, kleine, rotgelbe Nadeln aus verd. A., F. 191—192° unter Zers., swl. in W. Das ebenfalls swl. Chlorplatinat wurde nur in amorphem Zustande erhalten.

Die nach den Angaben von GADAMER und WAGNER (Arch. der Pharm. **240**. 35; C. **1902**. I. 530) erhältliche *d-Corydalinsulfosäure* ist swl. in Methylalkohol, Aceton, Chlf. und Essigester, F. ca. 280° unter Zers., $[\alpha]_D = +150{,}3°$ (0,499 g gel. in 10,1 ccm $^1/_{10}$-n. Kalilauge und W. ad 25 ccm), $= +147{,}6°$ (0,4912 g gel. wie oben). Strychninsalz, Krystalle aus verd. A., F. oberhalb 280°. Brucinsalz, zu derben Rosetten angeordnete, gelbliche Nadeln aus W., F. 186—188° unter Zers. Cinchoninsalz, kleine Blättchen, swl. in verd. A. Chininsalz, amorph. — Die in analoger Weise dargestellte *rac. Corydalinsulfosäure* scheidet sich ebenfalls in glänzenden Blättchen aus, wenn man die h. Lsg. in verd. Natronlauge vorsichtig mit verd. H_2SO_4 ansäuert; F. oberhalb 300°. Das durch Spaltung der rac. Säure erhaltene l-corydalinsulfosaure Brucin scheidet sich aus w. verd. A. in derbblättrigen Krystallen aus, die 4 Mol. W. enthalten. *l-Corydalinsulfosäure*, atlasglänzende Blättchen, $[\alpha]_D = -153{,}5°$ (0,4758 g gel. in der berechneten Menge $^1/_{10}$-n. Kalilauge und W. ad 25 ccm).

Die in gleicher Weise dargestellte *rac. Mesocorydalinsulfosäure* bildet kleine, zu halbkugeligen Rosetten vereinigte Nadeln. Ein Spaltungsvers. mit Brucin gelang nicht. — Die durch Oxydation der d-Corydalinsulfosäure mittels sd. alkoh. Jodlsg. erhaltene *Didehydrocorydalinsulfosäure*, $C_{22}H_{25}O_7NS + 5H_2O$, bildet weiße Krystalle, die in konz. H_2SO_4 mit blaugrüner Fluorescenz l. sind. (Arch. der Pharm. **254**. 295—305. 19/6. [2/5.] Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. van der Feen, *Die Bestimmung des Molekulargewichts von Eiweiß.* Vf. berichtet über Verss. zur Best. des Mol.-Gew. von Eiweiß nach der Methode der Messung des osmotischen Druckes. Zwischen den durch Dialyse und Messung des osmotischen Druckes und nach der KJELDAHLschen Methode ermittelten Eiweißwerten bestehen ziemlich große Differenzen. Das mittlere *Mol.-Gew. von Eiweiß* gleicht 26200. (Chemisch Weekblad **13**. 410—16. 8/4. Oosterbeek.) SCHÖNFELD.

Henry Richardson Procter und **John Arthur Wilson**, *Das Säure-Gelatine-gleichgewicht.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **105**. 313; C. **1914**. I. 1587.) Die theoretische Betrachtung der früher erhaltenen Ergebnisse zeigt, daß das Chlorion des Gelatinechlorids und die Konzentration x der äußeren HCl Funktionen der Differenz e der osmotischen Drucke zweier Phasen mit gleichen Ionenprodd. sind, von denen eins ungleiche Faktoren hat. Nach Einführung des Volumens des Gelatinechlorids läßt sich die Konzentration von $H^{\cdot}$ berechnen, die praktisch mit der experimentell gefundenen übereinstimmt. Der hieraus für e abgeleitete Wert ändert sich mit x ebenso wie das Volumen. Da e das Maß eines gleichmäßigen,

auswärts gerichteten Druckes ist, wird es das Volumen, aber nicht die Gestalt des Gels ändern, und zwar wird die Volumzunahme dem Druck proportional sein. In Übereinstimmung mit der Theorie wächst e mit x anfangs sehr schnell zu einem größten Wert, um sich dann asymptotisch wieder der 0 zu nähern. Das Schrumpfen des Gels bei Zusatz von Salz wird durch die hierdurch bewirkte Erhöhung von x veranlaßt, die eine Verminderung von e und damit des Volumens hervorruft. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 307—19. April. [18/2.] Leeds. Univ. Procter Intern. Research Lab.) Franz.

Physiologische Chemie.

Martin H. Fischer und **Marian O. Hooker**, *Über die Analogie des Verhaltens von Emulsionen und des Verhaltens von Fett im Protoplasma.* (Vgl. S. 47.) Fast alle tierischen u. pflanzlichen Gewebe u. Sekrete enthalten mehr Fett, als in einfacher Lsg. gehalten oder in reinem W. kolloid verteilt werden kann. Die beobachteten Mengen Fett können nur dadurch in „Lösung" gehalten werden, daß sie emulgiert und durch die hydratisierten Proteine, Seifen und Kohlenhydrate, aus denen das Protoplasma besteht, stabilisiert werden. Die *„fettige Degeneration"* muß nicht notwendig von einer Erhöhung des Fettgehaltes begleitet sein und ist gewöhnlich auch nicht davon begleitet. Ebenso wie die Verdünnung mit W. oder Zusatz von S., A. usw. zu einem Gröberwerden einer feinen Emulsion von Öl in einem hydrophilen Kolloid (zu einer „fettigen Degeneration") desselben führt, so bewirken die nämlichen, direkt oder indirekt (durch P, Metalle, Anaesthetica, Diabetes, Anämie, lokale und allgemeine Kreislaufstörungen) herbeigeführten Änderungen in der Verdünnung oder Dehydratation gewisser Kolloide in den verschiedenen Zellen u. Sekreten ein Sichtbarwerden des n. unsichtbaren Fettes.

Eine Emulsion zweier Fll. hat eine viel größere Viscosität als jede der beiden Konstituenten. Bei der Aufhebung der Emulsionen werden wieder die Viscositäten der ursprünglichen Bestandteile erreicht. Die „feste" Natur vieler Gewebe kann durch den Emulsionscharakter der Gewebe erklärt werden. Die „Erweichung" von Geweben bei gewissen pathologischen Zuständen kann als eine Wiederkehr der physikalischen Eigenschaften der einzelnen, die Emulsion zusammensetzenden Fll. infolge Aufhebung des Emulsionszustandes aufgefaßt werden. Wird die Fettmenge in einer Emulsion vom Typus „Öl in hydratisiertem Kolloid" ständig vermehrt, so wird schließlich ein Punkt erreicht, wo eine Umwandlung in den Typus „hydratisiertes Kolloid in Öl" erfolgt. Der Übergang der ursprünglichen Emulsion „Öl in hydratisiertem Kolloid" (im Protoplasma) in die Emulsion „hydratisiertes Kolloid in Öl" (Fettgewebe des Organismus u. viele fettige Sekrete, z. B. Ohrenschmalz) durch fortschreitende Zunahme der Konzentration des Öles u. Verminderung der hydrophilen Eigenschaften des stabilisierenden Kolloids wird am Beispiel der Entstehung von Butter aus Milch erläutert u. schließlich die makro- und mikroskopisch sichtbaren Änderungen einer Emulsion von Öl in hydratisiertem Kolloid (Öl in Seife) beim allmählichen Eintrocknen besprochen, wobei eine Umwandlung in den entgegengesetzten Typus erfolgt. (Kolloid-Zeitschrift **18**. 242 bis 262. Juni. [26/3.] Cincinnati, U.S.A. Joseph-Eichberg-Lab. f. Physiol. der Univ.) Groschuff.

Ad. Grün und **E. Ulbrich**, *Zur Kenntnis des Montanwachses.* Es gelang den Vff. nachzuweisen, daß das Unverseifbare des Montanwachses aus *Montansäureketon* (*Montanon*) besteht. 100 g Wachs (SZ. 88,0, VZ. 88,0, Hydroxylzahl = 0, EZ. = 0) wurden in Amylalkohollsg. mit amylalkoh. NaOH neutralisiert und mit Natriumgries reduziert. Das Reaktionsprod. hatte die SZ. 19,04, VZ. 83,5, Hydr-

oxylzahl 30,5, EZ. 64,8. Aus der EZ. folgt, daß bei der Reduktion ein Alkohol entstanden sein mußte, der sich mit der Montansäure des Wachses veresterte. Durch Verseifung des Reduktionsprod. in Xylollsg. mit alkoh. KOH wurde ein *Alkohol*, $C_{55}H_{112}O = (C_{27}H_{55})_2CHOH$, isoliert, für den Vff. den Namen *Montanol* vorschlagen; Nädelchen (aus Essigester), F. 59—60°; reagiert neutral. Das aus dem Montanwachs isolierte Unverseifbare zeigt typische Wachskonsistenz; swl. in k. A., etwas leichter in sd. A.; zwl. in Ä., PAe., Essigester; ll. in Bzl.; Nadeln (aus Essigester), F. 59,6°; enthält keine alkoh. OH-Gruppe. Liefert bei der Reduktion in amylalkoh. Lsg. mit Na das oben beschriebene Montanol. Frisch hergestelltes Montanol riecht nach grünem Kaffee; der Geruch verschwindet beim Umkrystallisieren; die reine Verb. riecht ceresinartig. — Darst. von *Montansäureketon*, $(C_{27}H_{55})_2CO$, der Extraktionsrückstand von der Isolierung des Unverseifbaren des Montanwachses wurde mit S. zerlegt; F. der erhaltenen *Montansäure* (aus A. oder Essigester) 83,2°. Die S. wurde nach EASTERFIELD u. TAYLOR (Journ. Chem. Soc. London **99**. 2298; C. **1912**. I. 567) in Montansäureketon verwandelt; es ist mit dem Unverseifbaren des Montanwachses völlig identisch; F. 59,6° (nach EASTERFIELD 97°). — *Montanolessigsäureester*, $(C_{27}H_{55})_2CHOCOCH_3$; Nadeln aus Essigester, F. 56,5°; zll. in Ä., PAe. und Bzl., schwer l. in A. und Essigester. (Chemische Umschau d. Fett- u. Harz-Ind. **23**. 57—60. Mai. Chem. Lab. GEORG SCHICHT, A.-G., Außig a. E.) SCHÖNFELD.

Arthur Meyer, *Die Allinante.* (Vgl. GUILLERMOND, C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 1000; C. **1914**. I. 157.) Allinante sind ergastische Gebilde der Pflanzenzelle, welche aus einem Allin bestehen. Die Allinante geben folgende mikrochemische Rkk.: 3%ig. HNO_3, wss. Pikrinsäure, J-KJ, OsO_4, Formaldehyd fixieren ohne Kontraktion, sd. W., A., $HgCl_2$ fixieren unter Kontraktion und Deformation. J-KJ und Pikrinsäure färben; 2%ig. KOH löst, desgl. Eau de Javelle. Pepsin greift bei 40° nicht an, Trypsin greift bei 20° die Allinante langsamer an als die Substanz der Zellkerne. Vermutlich bestehen die Allinante aus einem Eisennuclein. Sie ergrünen nicht am Lichte u. erzeugen niemals an sich Stärkekörner. Sie sind von den Trophoplasten völlig verschieden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **34**. 168—73. 27/4.) SCHÖNFELD.

Hans Molisch, *Beiträge zur Mikrochemie der Pflanze. II. Über orangefarbige Hydathoden bis Ficus javanica.* (I. s. Ber. Dtsch. Bot. Ges. **33**. 447; C. **1916**. I. 374.) Vf. berichtet über das Auftreten von orangefarbenen Flecken auf den Blättern von Ficus javanica, die als Hydathoden wirken. Die Farbe wird hervorgerufen durch rundliche, unregelmäßige oder krümelige Körperchen von tief orangeroter Farbe; sie sind unl. in W. und Glycerin, l. in A. und Ä.; sie werden durch konz. H_2SO_4 blauviolett, durch konz. HNO_3 vorübergehend blauviolett gefärbt und dann farblos; mit Jodchloralhydrat entstehen orangefarbige Tröpfchen, die sich bald indigoblau färben, mit J-KJ färben sie sich ähnlich. Br färbt vorübergehend blau; ähnlich wirkt phenolhaltige konz. HCl. Die orangeroten Körperchen bestehen demnach aus *Carotin.*

III. Über den braunen Farbstoff „goldgelber" Weinreben. An verschiedenen Weinstockrassen wurde beobachtet, daß die reifen, grünlichen Beeren an der dem Lichte zugewendeten Seite braun gefärbt sind, während die Schattenseite hellgrün erscheint. Die braune Farbe wird durch einen braunen Körper hervorgerufen, der in der Epidermis und den allernächsten Zellagen seinen Sitz hat. In den Zellen der Oberhaut u. des subepidermalen Gewebes wurden farblose bis braune Inhaltskörper gefunden, die durch $FeSO_4$ schwarzblau, durch $FeCl_3$ schmutzigblau oder bräunlich, durch $K_2Cr_2O_7$ braungefärbt werden usw. Die Rkk. deutete auf *Gerb-*

stoff, und die Art des Auftretens in fast weichen Ballen, die sich mit zunehmender Braunfärbung verdichten, macht es wahrscheinlich, daß der Gerbstoff unter dem Einfluß der Belichtung in ein *Phlobaphen* umgewandelt wurde. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **34**. 66—72. 30/3. [9/2.].) SCHÖNFELD.

Hans Molisch, *Beiträge zur Mikrochemie der Pflanze. IV. Über organische Kalkkugeln und über Kieselkörper bei Capparis.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Im Blattstiel und in der Blattlamina von Capparis callosa wurden kugelige, farblose, stark lichtbrechende Inhaltskörper gefunden. Sie lösen sich allmählich in W. Glycerin löst die Kugeln nicht oder nur teilweise im Innern, in Ä. sind die Kugeln unl., H_2SO_4 verwandelt sie in Gips; sie sind l. in HCl u. HNO_3, langsam in Essigsäure. Mit Oxalsäure färben sich die Kugeln schmutzig, lösen sich darin, und gleichzeitig entsteht um die Kugel eine höckerige Haut, die wie eine TRAUBEsche Zelle wächst. Die Kugeln bestehen aus einer organischen Ca-Verb. Außer den Kugeln kommen bei Capparis Kieselkörper vor. Die gleichen Inhaltskörper wurden auch bei Capparis javanica gefunden. Die äußerste Rindenschicht von Capparis verrucosa Jacq. ist stark mit $CaCO_3$ inkrustiert. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **34**. 154—60. 27/4. [3/3.].) SCHÖNFELD.

Roberto Lepetit und **Carlo Carta Satta**, *Das Quercetin der Rinde von Pinus pinaster Sol.* LEPETIT hat schon früher (Atti del VI. Congresso de chimica applicata a Roma III. 156) mitgeteilt, daß bei der Behandlung der Gerbstoffextrakte aus der Rinde der toskanischen Fichte mit Bisulfit ein gelber Farbstoff entsteht, in dem damals Fisetin vermutet wurde. Die weitere Unters. dieses Farbstoffes hat nun ergeben, daß es sich um *Quercetin* handelt. Der wss. Extrakt der Rinde von Pinus pinaster enthält Gerbstoffe aus der Gruppe des Pyrogallols und des Brenzcatechins oder Catechols u. eine oder mehrere, bisher noch nicht bestimmte Zuckerarten. Der Extrakt zeigt an sich in keiner Weise die Ggw. eines gelben Farbstoffes; er verliert bei der Behandlung mit Natriumbisulfit vollständig die gerbenden Eigenschaften und bekommt färberische Eigenschaften.

Quercetin entsteht aus den wss. Extraktivstoffen der Rinde von Pinus pinaster beim Erhitzen mit Natriumbisulfit (D. 1,42) unter Druck auf 125—130°. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 265°, nach der Reinigung über das Acetylderivat 310—312°. Ist identisch mit dem synthetischen Quercetin von KOSTANECKI. — *Pentaacetylquercetin*, $C_{25}H_{20}O_{12}$. Weiße Nadeln aus A., F. 192—193°. Liefert beim Erhitzen mit SS. Quercetin zurück. — *Benzoylquercetin.* Weiße Nadeln, F. 155°. — *Tetramethylquercetin.* Gelbe Nadeln aus A., F. 154—155°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 322—25.) POSNER.

Ludwig Adler, *Gewinnung von Phytase aus Malz.* Die Phytase (vgl. Biochem. Ztschr. **70**. 1; C. **1915**. II. 473) kann nach den von LINTNER für die Gewinnung von Diastase angegebenen Verff. hergestellt werden. Sowohl durch Fällung der Grünmalzextrakte mit A., als durch Aussalzen mit $(NH_4)_2SO_4$ erhält man nach entsprechender Weiterbehandlung Rohphytase als trockenes Pulver, das aber keineswegs rein ist, vielmehr noch andere Enzymwrkgg. hat. Mit Hilfe dieses Präparates gelang es unter günstigsten Bedingungen der Temp. und der H-Ionenkonzentration, etwa 72% des benutzten Phytins zu zerlegen. — Zur *Best. der anorganischen Phosphate bei Ggw. von Phytin* eignet sich eine Modifikation des Verf. von v. LORENZ. Die von diesem vorgeschriebene Mischung von HNO_3 und H_2SO_4 wird mit W. 2 : 3 verd., in dieser Fl. die zu analysierende Substanz zu einem Gesamtvolumen von 50 ccm gel., auf 50° erwärmt und mit der Ammoniummolybdänlsg. gefällt. Unter diesen Umständen wird das Phytin nicht im mindesten angegriffen, während es seinerseits selbst in Mengen von 0,5 g die Fällbarkeit selbst kleiner

Mengen H_3PO_4 nicht beeinträchtigt. (Biochem. Ztschr. **75**. 319—38. 6/7. [9/4.] Kgl. Akademie Weihenstephan. Lab. zur Förderung des Braugewerbes.) SPIEGEL.

Walther Straub, *Die Mengen der wirksamen Bestandteile in Digitalissamen und Digitalisblatt.* (*Zur Kritik von Digitalisinfus und Digitaliszubereitungen.*) Die Ausbeuten an reinen wirksamen Bestandteilen bei der Isolierung auf chemischem Wege sind für den wahren Gehalt der Droge an Aktivglykosiden nicht maßgebend, weil die Methoden mit großen Verlusten arbeiten. Richtige Werte sind nur zu erwarten bei physiologischen Messungen durch Feststellung der absol. Dosis letalis minima pro g der Rana temporaria. Derartige Verss. sind nur von Oktober bis spätestens Mitte Mai an unter bestimmten Bedingungen gehaltenen Tieren unter Injektion von nicht mehr als 0,5 ccm Fl. in den Lymphsack auszuführen, die Fehlergrenze läßt sich dann auf 5—10% einschränken. Die ermittelte Dosis, der Titer der fraglichen Substanz oder Lsg., wird als F. D. (Froschdosis) bezeichnet. Die F. D. eines Extraktes oder einer bestimmten Fraktion wurde nun mit der F. D. der darin enthaltenen reinen Substanz verglichen, beim Extrakt der Samen z. B. mit dem Titer von Digitalinum verum.

Digitalissamen enthalten nur in W. l. Aktivglykosid, ca. 1,3% des trockenen Ausgangsmaterials. Davon geht der allergrößte Teil nicht in Chlf. über, kann also nur Digitalinum verum und Digitalein sein. Es wird nicht angenommen, daß die geringe in Chlf. übergehende Menge, 1,09% der in W. gel., Digitoxin-„Gitalin" sei, vielmehr, daß es sich nur um Spuren der vorgenannten handle. Die einmalige Extraktion der Droge mit dem 70fachen Gewicht k. W. erschöpft sie.

Digitalisblatt. Von den Aktivglykosiden gingen ca. $^2/_3$ in den k. wss. Extrakt, ca. $^1/_3$ in die folgende Extraktion mit 50%ig. A. Insgesamt ergab sich rund 1% Reinglykoside. Vom Kaltwasserextrakt waren in der Ausschüttlung mit Chlf. nachweisbar rund 46%, in der verbleibenden wss. Lsg. rund 42%. Der Verlust von ca. 12% ist vielleicht durch Übergang des Lactons Digitalein in die unwirksame S. zu erklären. — Die Aufarbeitung eines lege artis bereiteten Infuses bestätigte die Ansicht von KRAFT, daß bei der anzuwendenden höheren Temp. ein nicht unerheblicher Verlust an in W. l. Glykosiden eintritt. Er betraf die Digitaleinfraktion. Die „Gitalin"-Fraktion war sogar vermehrt, wahrscheinlich aber durch Digitoxin, während das eigentliche „Gitalin" vermindert war. — Wurde der mit k. W. erhaltene Extrakt auf dem Wasserbade erwärmt, so trat ein Titersturz ein, in gleicher Größenordnung wie bei entsprechender Behandlung von reinem „Gitalin" und vom Chlf.-Auszug aus dem ersten. Dasselbe Ergebnis lieferte, entsprechend den Angaben KRAFTs für Gitalin, auch die Behandlung mit A. in der Kälte. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **80**. 52—71. 7/7. 146. 28/7. Freiburg i. Br. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

M. Fünfstück und **R. Braun**, *Zur Mikrochemie der Droseraceen.* In den Wurzeln und Blattstielen von *Drosera binata* sind zahlreiche gelbe Krystallnadeln von raphidenähnlichem Aussehen beobachtet worden. Der Körper ist mit dem von MOLISCH in Dionaea muscipula aufgefundenen Körper (vgl. MOLISCH, Ber. Dtsch. Botan. Ges. **33**. 447; C. **1916**. I. 374) nicht identisch; er dürfte zu den Juglonen gehören. Er kommt neben dem von MOLISCH gefundenen gerbstoffartigen Körper auch in Dionaea vor. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **34**. 160—68. 27/4.) SCHÖNFELD.

Hans Euler und **Beth Euler**, *Giftwirkung auf Enzyme in der lebenden Zelle.* Im Anschluß an frühere Unterss. der Vff. (Ztschr. f. physiol. Ch. **70**. 279; C. **1911**. I. 832) soll geprüft werden, in welchem Grade Hefe, deren Gärtätigkeit durch Gift erniedrigt wird, eine dauernde Schädigung erleidet. Als Gift, das sich, soweit es

nicht in die Zellen eingedrungen ist, leicht wieder entfernen läßt, wurde zunächst *Resorcin* gewählt. In Konzentration von 0,5% unterdrückt dieses selbst in 24 Stdn. die Gärtätigkeit der Hefe nicht vollständig, wohl aber bei 2%. Dabei werden nun auch nicht alle Zellen getötet, denn nach Überführung in giftfreie Zuckerlsg. setzt die Gärung wieder, allerdings in vermindertem Grade, ein. 0,5% Resorcin vermögen nicht, wie die gleiche Menge Toluol, die Vergärung von brenztraubensaurem Na durch die Hefe zu fördern. Danach kann nicht angenommen werden, daß Resorcin in der angegebenen Konzentration die Durchlässigkeit der Zellmembran für das Gärsubstrat wesentlich ändert. Für die Größe der Giftwrkg. dürfte die eingedrungene Giftmenge ausschlaggebend sein. — Sehr geringe Resorcinkonzentrationen steigern die Gärwirkung der Hefe. Das Maximum dieser aktivierenden Wrkg. liegt bei einer Konzentration von ca. 0,0015%. Da aus der umgebenden Lsg. (bei Konzentration von 0,5%) höchstens 5% des Giftes verschwinden, so wird hieraus berechnet, daß das Maximum bei höchstens 1—2 g-Mol Resorcin auf 1 g-Mol Eiweiß liegt. (Fermentforschung **1**. 465—70. 20/7. [20/4.] Stockholm. Biochem. Lab. der Univ.) SPIEGEL.

W. Biedermann, *Fermentstudien.* II. Mitteilung. *Die Autolyse der Stärke.* In seiner I. Mitteilung hat Vf. gezeigt, daß verd. gekochte Stärkelsg. durch Zusatz von Speichelasche in verhältnismäßig kurzer Zeit hydrolytisch gespalten werden kann, und daß dieser Effekt durch ein aus der Stärke selbst unter den gegebenen Bedingungen freiwerdendes Ferment bedingt ist. Es hat sich nun herausgestellt, daß die gleiche Zers. auch ohne jeden Zusatz, also durch „Autolyse", eintritt, wenn die Stärkelsg. bei 70—90° bereitet wird. Die Zers. verläuft wesentlich schneller bei 35—45°, als bei gewöhnlicher Temp. Nur der im W. gel. bleibende Anteil, nicht auch der aus der Lsg. beim Abkühlen sich sehr bald absetzende flockige Nd., unterliegt der Autolyse. Wirklich gekochte Lsgg. unterliegen der Autolyse im allgemeinen erst in viel längerer Zeit, sehr viel schneller noch dagegen k. durch Zerreiben mit W. bereitete Stärkeextrakte; deren diastatische Kraft kommt der einer stark verd. Speichellsg. gleich u. bewirkt stets vollständige Aufspaltung bis zu Zucker. Als Förderer der diastatischen Wrkg. zeigen sich von den im Speichel enthaltenen Salzen besonders die Chloride, namentlich $CaCl_2$. Die erhebliche Förderung der sonst so langsam verlaufenden Zers. von anhaltend gekochten Stärkelsgg. in der Kälte durch Speichelasche läßt schließen, daß dieses Salzgemisch auch die Neubildung der Diastase aus Stärke, als *Amylose* bezeichnet, fördert. Diese Förderung bewirkt es in ungleich höherem Grade, als jedes einzelne der darin vorhandenen Chloride NaCl, KCl, $CaCl_2$. Es gelang nicht, künstliche Salzmischungen von ähnlich starker Wrkg. zu erhalten. (Fermentforschung **1**. 474 bis 504. 20/7. [6/6.] Jena. Physiol. Inst.) SPIEGEL.

Antonino Clementi, *Untersuchungen über die Arginase.* IV. *Gegenwart des ureogenetischen Ferments in der Leber des menschlichem Embryo und ihre physiologische Bedeutung.* (II. Mitteilung vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**. II. 612; C. **1915**. I. 1072.) In früheren Arbeiten hat Vf. gezeigt, daß die Arginase in der Leber der Vertebraten mit „uricotelischem" N-Stoffwechsel (Vögel u. Reptilien, bei denen Harnsäure das vorwiegende Endprod. bildet) fehlt u. sich findet in der Leber derjenigen mit „ureotelischem" (Säugetiere, Amphibien u. Fische mit Harnstoff als Hauptprod.). Es wurde jetzt das Ferment nach der früher benutzten Methode auch bei menschlichen Embryonen im Alter von 6 u. selbst von 4 Monaten nachgewiesen. Der oben erwähnte Parallelismus scheint daher nicht nur in der Phylogenese, sondern auch in der Ontogenese zu bestehen. (Atti R. Accad. dei

Lincei, Roma [5] **25**. I. 366—68. 5/3.* Rom. Inst. für physiolog. Chemie der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Claudio Fermi, *Lebensdauer des Wutgiftes in der Mundhöhle wutkranker Tiere im Leben und nach dem Tode. Geringste tödliche Dosis des Speichels wutkranker Tiere im Leben und nach dem Tode. Lyssicides Vermögen des Speichels, der Schleimhaut und der Flora des Mundes.* (Vgl. Arch. d. Farmacol. sperim. **18**. 212. 233; C. **1915**. I. 378.) Das Wutgift verschwindet aus der Mundhöhle normaler Versuchstiere (Ratten, Hunde, Kaninchen) innerhalb 10 Stdn., selbst wenn es auch auf die Zähne verrieben war, und die Tiere nüchtern gehalten wurden. Ein giftzerstörendes Vermögen des Speichels kommt dabei, wie auch die neuen Verss. bestätigen, nicht in Betracht. Selbst 5 Tage nach dem Tode wutkranker Tiere ist der Speichel noch virulent, gelegentlich sogar stärker, als während des Lebens. Auch die Schleimhaut des Mundes, in natürlicher Lage oder zerrieben u. mit der Emulsion vermischt, u. die Bakterienflora des Mundes, wie auch Fäulnisbakterien, vernichten das Wutgift nicht. Das Verschwinden desselben aus der Mundhöhle ist also nur der ständigen Auswaschung, Verdünnung u. Ausfuhr durch Speichel, Zunge und Verschlucken zuzuschreiben. Allerdings verschwand das im Munde toter Hunde und Kaninchen ausgestrichene Gift auch nach 5 Tagen. Dies dürfte auf der großen Verdünnung infolge von Fäulnis- und Gewebszerfallvorgängen beruhen. (Arch. d. Farmacol. sperim. **21**. 310—31. 1/5. Sassari. Antirabisches Inst. am Hygieneinstitut d. Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Egmont Haase, *Versuche über Verdauung und Selbstverdauung bei Coelenteraten.* Es findet, besonders bei dem Süßwasserpolypen, Hydra, keine Verdauung eines Tieres statt, das in die Darmhöhle eines anderen gleicher Art geraten ist. Besondere Versuche ließen die Ggw. eines Antiferments wahrscheinlich werden. Gleiches gilt für Aktinien. Das Antiferment wirkt auch gegenüber verwandten Arten, mit abnehmender Stärke bei abnehmendem Grade der morphologischen Verwandtschaft. — Die Art der Verdauung erhellt aus Verss. an Aktinien, bei denen die Nahrung in einem mit Fließpapier allseitig überzogenen Drahtgestell frei aufgehängt, bezw. in den Papierbeutel an einer Stelle ein Loch gestoßen wurde. Im ersten Falle wurde die Nahrung nicht verdaut, im zweiten verdaut, wenn der Abstand des Fleischstückchens von der Öffnung nicht mehr als 2 mm betrug; in diesem Falle konnte durch Vermittlung eines solchen Stückes auch ein zweites, in Abstand von höchstens 2,5 mm davon befindliches, verdaut werden. Es wird daraus geschlossen, daß Verdauung nur stattfindet wenn das Ferment durch irgendeine Substanz direkt an die Nahrung herangebracht wird. Unentschieden bleibt zunächst, ob dies durch Eindringen der Mesenterialfilamente selbst oder durch einen von den Drüsenzellen abgesonderten Klebschleim geschieht. (Fermentforschung **1**. 437—64. 20/7. [24/2.] Leipzig. Zoolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Emil Abderhalden, *Beobachtung über die Verdauungskraft des Magensaftes von Rana esculenta.* Ein von einem anderen lebend verschluckter Frosch war nach rund 4 Tagen fast völlig verdaut. Die Haut war ganz verschwunden, die Muskulatur bis auf ganz spärliche Reste, vom Darm war nur noch ein kleines Stück zu erkennen, und selbst die Knochen waren nicht mehr vollständig. Im Nachtrag werden weitere analoge Beobachtungen angeführt. (Fermentforschung **1**. 471—73. 20/7. [12/5.] Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

E. Poulsson, *Notiz über eine eigentümliche Anwendung von Curare.* In einer alten norwegischen Apotheke wurden in einer Blechdose mit Aufschrift: „Starkes

Gift zum Töten von Walfischen" Glasröhren mit je 14,2—23,4 g Substanz gefunden, die als Kalebassencurare erkannt wurde. Die Menge, die auf 1 kg der in Betracht kommenden Wale bei Verwendung von 1 Röhre sich berechnet, 0,19—0,30 mg, dürfte zu gering sein, um eine den Fang erleichternde Lähmung zu bewirken. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **80**. 50—51. 7/7. Kristiania. Pharmak. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Georg Joachimoglu, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkungen des d-, l- und i-Camphers.* I. Mitteilung: *Die Giftwirkung bei der Katze.* In öliger Lsg. bei n. Katzen intraperitoneal einverleibt, zeigten die folgenden Präparate keine wesentlichen Unterschiede, vielmehr als tödliche Gabe für 1 kg Tier meist übereinstimmend 0,4 g: d-Campher nach dem D.A.B., l-Campher, auch Matricariacampher genannt, von SCHIMMEL & Co. (F. 76—77°, $[\alpha]_D = -40°$) u. i-Campher, künstlicher Campher von SCHERING (sintert bei ca. 169°, geschm. bei ca. 172°. $[\alpha]_D = +3{,}025°$). Ein BOEHRINGERsches Präparat von i-Campher (F. wie bei SCHERING, $[\alpha]_D = -0{,}225°$) wirkte schwächer, erst zu 0,6 g tödlich. Es schien Fremdsubstanzen zu enthalten, gab auch schwache Rk. auf Cl. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **80**. 1—7. 7/7. Berlin. Pharmakol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

P. Leyden und **R. von den Velden**, *Untersuchungen mit Campher und Camphderivaten am Froschherzen.* Die Präparate wurden am Froschherz, das durch Chloralhydrat in einen bestimmten Vergiftungszustand versetzt oder ermüdet war, von außen in öliger Lsg. oder in Dampfform zur Anwendung gebracht; zur Beurteilung dienten ausschließlich Beststt. der Frequenz u. des Rhythmus. Dabei ergab sich anregende Wrkg. in ausgesprochener Form nur bei d- und l-Campher, um so ausgesprochener, je reiner sie waren, dann ohne deutliche Unterschiede zwischen beiden, mit wirklich opt.-inakt. Campher nicht. Richtige Campherwrkg., aber vierfach schwächer, fand sich noch bei Epicampher, dem β-Campher von BREDT (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 209; C. **1914**. I. 1426), die Trennung des CH_3 vom CO durch eine weitere CH_2-Gruppe bedingt also eine erhebliche Abschwächung der Wrkg. Unwirksam blieben Thujon, Camphenilon und Camphen. — Als Kriterium der Reinheit der Campherpräparate diente das Ausbleiben einer Färbung mit Vanillin-HCl in 24 Stdn. So weitgehende Reinigung konnte durch Umkrystallisieren nicht erreicht werden, sondern nur über die Osazone. Beim künstlichen Campher verschwindet dann die in den käuflichen Präparaten vorhandene geringe Drehung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **80**. 24—49. 7/7. Düsseldorf. Medizin. Klinik.) SPIEGEL.

Walther Straub, *Über Messung der Resorbierbarkeit von Digitalisglykosiden.* Es wird der Geschwindigkeitszuwachs zur Erreichung der kritischen Endwrkg. (tonischer Stillstand) mit dem zugeordneten Dosenzuwachs messend verglichen. Je näher dieser „Differentialquotient" an 1 liegt, desto größer muß die Resorbierbarkeit der betreffenden Substanz sein. Zur Ausführung dieser Messung werden die Titerwerte der verschiedenen Zeitnormen für die Wirkungsdauer t_{min}, $t_{15'}$, $t_{30'}$, $t_{60'}$ und t_{max} verglichen. Die ersten werden durch die Variation der Einstundenmethode von LYONS und FAMULENER (Pharmaceut. Archives **5**. 101; C. **1903**. I. 415) ermittelt, t_{max} nach der zeitlosen Methode, Feststellung, nach welcher Dosis von einer Reihe von Tieren gerade keins gestorben ist. Zum Vergleich geeignet zeigte sich das Verhältnis $t_{15'} : t_{max}$. Es betrug bei *k-Strophanthin* 3,2, bei *Digitoxin* 2,5, bei *Oleandrin* 2,2, bei „*Gitalin*" 1,5. Das letzte ist also von den geprüften Glykosiden am leichtesten resorbierbar. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **80**. 72—76. 7/7. Freiburg i. Br. Pharmak. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

A. Montuori und R. Pollitzer, *Über einige chemische Schutzmittel gegen die Kälte.* (Kurzes Ref. nach Atti R. Accad. dei Lincei, Roma s. C. **1916**. I. 1171.) Zu ergänzen ist folgendes: Kleine Gaben A. (1 ccm absol. A. für 1 kg Meerschweinchen) vermehren zunächst die Widerstandsfähigkeit der Tiere, nach einiger Zeit aber, um so schneller, je größer die Gabe war, tritt die umgekehrte Wrkg. ein; nach großen Gaben ist die Widerstandsfähigkeit von vornherein vermindert. — *Kaffein* ist sehr wirksam, die Wrkg. steigt allmählich u. hält lange an; das gleiche gilt von k. bereitetem Kaffeeinfus, während h. bereiteter Extrakt (Dekokt oder Infus, das nachträglich mit dem Rückstand erwärmt wurde) sogar gegenteilige Wrkg. hat. — Bei weiten am wirksamsten sind Gemenge kleiner Mengen A. und Kaffein zusammen, sowohl subcutan als per os gegeben. Die dabei erforderliche Dosis Kaffein ist für Meerschweinchen, Kaninchen und Hunde gleichmäßig 5 mg für 1 kg, die von absol. A. für Meerschweinchen 0,5—1 ccm, für Hunde aber nur 0,1—0,25 ccm für 1 kg. Die Wirksamkeit des Gemisches scheint bei wiederholter Anwendung nicht nachzulassen. Auch hierbei kann das Kaffein durch Kaffeeinfus ersetzt werden, doch ist dessen wirksame Menge nicht so leicht festzustellen. (Arch. d. Farmacol. sperim. **21**. 225—43. 1/4. 280—96. 15/4. 297—309. 1/5. Rom. Physiol. Inst. d. Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Felix von Oefele, *Vorläufige Mitteilungen über die Schädlichkeit von Erdölen als Abführmittel.* Vf. hat durch Tierverss. feststellen können, daß der Gebrauch von Mineralölen als Abführmittel keineswegs ungefährlich ist, wie dies amerikanische Händler glauben machen wollen. Ganz besonders empfindlich gegen die Verunreinigung ihres Fettgewebes mit KW-stoffen sind die Nagetiere, welche schon nach äußerst geringen Gaben von Erdöl (ROCKEFELLERS *Nujol*) zugrunde gingen. (Pharm. Zentralhalle **57**. 475—79. 13/7. New York.) DÜSTERBEHN.

Georg Joachimoglu, *Die Ausscheidungsform der arsenigen Säure und Arsensäure.* Ob aus den anorganischen As-Verbb. im Organismus organische entstehen, ist noch unentschieden. Stichhaltige Beweise sind dafür nicht erbracht. Auch das Verf. von SALKOWSKI (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 95; C. **1908**. II. 444) liefert keinen solchen, denn auch, wenn nur Arsenit zugegen war, wurden aus Menschen- und Kaninchenharn As-haltige Auszüge mit A. erhalten. — Bisher war auch die Annahme, daß Arsensäure im Organismus in arsenige S. umgewandelt werde (vgl. Biochem. Ztschr. **70**. 144; C. **1915**. II. 480), nicht einwandfrei erwiesen. Die bisher zum Nachweis von As_2O_3 neben As_2O_5 benutzten Verff. (H_2S in der Kälte, Magnesiamischung, Uranylacetat, Ammoniummolybdat) führen nicht zum Ziele. Als sichere Methode für diesen Zweck ergab sich nun die Elektrolyse bei alkal. Rk. Die Angabe COVELLIS (Chem.-Ztg. **33**. 1209; C. **1910**. I. 302), daß hierbei nur Arsenit zu AsH_3 reduziert wird, konnte bestätigt werden. Es ergab sich nun, daß der Harn von Hunden, denen H_3AsO_4 subcutan injiziert war, auch unter diesen Umständen AsH_3 liefert. Der Anteil des dreiwertigen As beträgt mindestens 66% der gesamten im Harn vorhandenen Menge. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **80**. 8—23. 7/7. Berlin. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Th. Bokorny, *Neue Beobachtungen über Hefe.* (Vgl. Allgem. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **55**. 1803; **56**. 395; C. **1916**. I. 377. 1261.) Vf. berichtet über weitere Verss. zur Anreicherung des *Fettgehaltes der Hefe.* Bei Verwendung von Pepton als N- und C-Quelle und bei wiederholter Zuckergabe kann der Fettgehalt der Hefe

wesentlich erhöht werden. Harn ist zur Ernährung der Hefe sehr gut geeignet, nicht aber zur Heranzucht fettreicher Hefe. — Es werden Verss. mitgeteilt, welche die Ggw. von *Emulsin* und *Myrosin* in der Hefe beweisen (vgl. l. c.). (Allgem. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **56**. 603—5. 29/4. Sep. v. Vf.) SCHÖNFELD.

Th. Bokorny, *Beobachtungen über Hefe.* (Vgl. vorst. Ref.) Vergleichung der Vergärung verschiedener Zuckerarten. *Preßhefe*, die mit 0,1%iger Formaldehydlsg. behandelt wurde, wurde nach Entfernung des Formaldehyds in *Maltose*lsg. und in *Dextrose*lsg. gebracht. In der Maltoselsg. trat *Gärung* ein, in der Dextroselsg. kaum eine Spur davon. Ähnlich verhielt sich mit Phenol behandelte Hefe. Bringt man mit 0,1% $HgCl_2$ behandelte Hefe in eine *Rohrzucker*- und in eine Dextroselsg., so bemerkt man in letzterer gar keine, in ersterer eine schwache Gärung. In Chloroformwasser gelegene Preßhefe versetzt Rohrzuckerlsg. in eine starke Gärung, Dextroselsg. gärt viel schwächer. — Die C-Quellen der Hefe (vgl. Allgem. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **56**. 177; C. **1916**. I. 1174). Vf. hat Glycerin u. andere Alkohole u. SS. auf die Brauchbarkeit für Ernährung der Hefe geprüft. Außer den l. c. erwähnten Verbb. erwiesen sich Bernsteinsäure, Chinasäure, p-Oxybenzoesäure als untauglich zur Hefeernährung (Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden), Formaldehyd und Acetaldehyd können zur Hefeernährung nicht verwendet werden. p-Oxybenzaldehyd erwies sich in 1%ig. Lsg. als C-Quelle für Schimmel, nicht aber für Hefe. Verss. zur Heranzüchtung von *Fetthefe* (vgl. vorst. Ref.) ergaben, daß Kohlenhydraternährung recht günstig für die Fettbildung ist. — Verhalten einiger N-Verbb. gegen Hefe u. andere Mikroorganismen. Vf. versuchte, *Aminotetrazolsäure* zur Hefeernährung zu verwenden. Die Verss. ergaben, daß Hefe, wenn sie die S. als einzige N-Quelle erhält, niemals ihre Trockensubstanz vermehrt, obwohl sie gesund bleibt. — Verss., bei denen Rohrzucker als C-Nahrung und die zu prüfende N-Substanz als einzige N-Nahrung für Hefe verwendet wurde, ergaben folgendes: Die Kombination Fleischpepton + Rohrzucker ergab 163% Trockensubstanzzunahme, Fleischpepton ohne Zucker ergab 152% Trockensubstanzzunahme, Somatose + Rohrzucker ergab 10,5% Trockensubstanzabnahme, Asparagin + Zucker: 96,8% Trockensubstanzzunahme, Asparaginsäure + Zucker: 56,2% Zunahme, Leucin + Zucker: 82,0%, Tyrosin + Zucker: 54,4%, Glykokoll + Zucker: 19,4% Trockensubstanzzunahme. Es wird ferner auf die Brauchbarkeit von Harnstoff zur Hefeernährung hingewiesen. — Gegen Kälte scheint Bierhefe ziemlich widerstandsfähig zu sein. Einige Tage in w. Luft gelegene, völlig trockene Hefe versetzt Rohrzucker in ziemlich kräftige Gärung. Selbst nach 8-wochenlangem Trocknen in w. Luft ist noch Gärkraft vorhanden. Das Hefeinvertin geht also beim Austrocknen nicht zugrunde, die Maltase wird aber unwirksam. Auch die tryptischen und peptischen Enzyme der Hefe werden durch das Eintrocknen nicht unwirksam gemacht. — Über die Wrkg. schädlicher Substanzen auf die Assimilationsfähigkeit der Hefe (vgl. C. **1916**. I. 1261). 0,1% Kaffein tötet die Hefe, vernichtet aber nicht die Gärkraft. 0,01% HF oder 0,1% CH_2O tötet die Hefe. Bei 0,5% Phosphorsäure blieb Sprossung u. Assimilation aus. 1% Milchsäure unterdrückt das Assimilationsvermögen nicht ganz. 0,25% Weinsäure schädigt das Assimilationsvermögen. HCl ist stärker giftig als H_2SO_4 u. H_3PO_4. Durch zweitägige Einw. von 20, 10 oder 5% *A.* wird das Assimilationsvermögen beeinträchtigt. Bei 3-wöchentlicher Einw. von 50%ig Zuckerlsg. geht die Gärkraft der Hefe verloren, während das Inversionsvermögen erhalten bleibt. Preßhefe, die mit dem gleichen Gewicht Glycerin vermischt wurde besaß nach 4 Wochen keine Gärkraft mehr. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **164**. 203—73. 9/6.) SCHÖNFELD.

Hans Euler, *Über die gegenseitige Beeinflussung zweier verschiedener Hefen.* Nach Verss. von **H. Gert** und **Erik Löwenhamn**. Es wurden 3 Mischkulturen untersucht. In der einen, Sacch. apiculatus + Sacch. Marxianus, ließ sich keine Beeinflussung feststellen im Vergleich der Zellenzahl der Mischkultur mit denen der Einzelkulturen. Ein Einfluß tritt zutage bei Hefen, die unter gleichen Bedingungen, einzeln gezüchtet, nicht dem einfachen Wachstumsgesetz folgen. In Mischung von Sacch. thermantitonum + Brauereiunterhefe H wuchs von einer gewissen Zeit ab nach anfänglich n. Verlauf das erste auf Kosten der zweiten, nach 80 Stdn. schneller als in Reinkultur. Bei Mischkultur von H mit einer Oberhefe vom FROHBERGschen Typus folgte die Kurve der Entw. nach kurzer Zeit derjenigen der Reinkultur der Oberhefe, ohne daß deren Zellenzahl überschritten wurde. In dieser letzten Mischung wurde in einer Anzahl von Versuchsreihen auf Änderung der Gärkraft geprüft. Eine solche fand sicher nicht statt. (Biochem. Ztschr. **75**. 339—45. 6/7. [13/4.] Stockholm. Biochem. Lab. d. Univ.) SPIEGEL.

Felix Ehrlich, *Über den biochemischen Abbau sekundärer und tertiärer Amine durch Hefen und Schimmelpilze.* Im Anschluß an die früher beobachteten Umwandlungen von α-Aminosäuren, primären Aminen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1006; C. **1912**. I. 1704) und Betainen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2746; C. **1913**. II. 1663) wurde in Verss. von **Fritz Lange** (vgl. auch dessen Inauguraldissertation, Breslau 1914) das Verhalten von Mikroorganismen gegen *Adrenalin*, $C_6H_3(OH)_2^{3,4}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NHCH_3$, und *Hordenin*, $C_6H_4(OH)^4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$, verfolgt, indem deren sterile Lsgg., mit Zucker oder A. als C-Quellen und entsprechenden anorganischen Nährsalzen versetzt, mit Reinkulturen der Heferasse Willia anomala HANSEN und der Schimmelpilze Oidium lactis und Penicillium glaucum geimpft und nach längerem Wachstum auf Abbauprodukte untersucht wurden.

Adrenalin. Stets ließ sich deutliches Wachstum der genannten Organismen, sowie auch bei einem Vers. durch Luftinfektion hineingelangter, feststellen, aber meist nur schwach und langsam mit oft schon nach einigen Tagen deutlicher Entwicklungshemmung, bei den Williakulturen auch der für ihr Wachstum charakteristische Geruch nach Essigester. Isolierung u. Reindarstellung von Stoffwechselprodd. konnten bisher nicht durchgeführt werden. In einem Vers. mit Willia ergab sich jedenfalls eine in Ä. l. Substanz, die FEHLINGsche Lsg. und ammoniakalische Ag-Lsg. (diese schon in Kälte) reduzierte und mit verd. $FeCl_3$-Lsg. beständige olivgrüne Färbung gab, wahrscheinlich *m,p-Dioxyphenyläthylenglykol*, $C_6H_3(OH)_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2OH$.

Hordenin wirkt auf die benutzten Mikroorganismen keineswegs giftig, ermöglicht vielmehr sehr üppiges Gedeihen. Aus den Kulturen von Willia u. Oidium ließ sich die der verschwundenen Base äquivalente Menge *Tyrosol*, $C_6H_4(OH)^4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$, isolieren, aus denen von Penicillium nicht. Es tritt hier nur in Spuren, vielleicht als Ester, auf, während in der Hauptmenge eine in Ä. l., die MILLONsche Rk. gebende, ölige S. entsteht, die von anderen sirupösen Verbb. und nebenbei entstandener Bernsteinsäure nicht getrennt werden konnte, vielleicht *p-Oxyphenylessigsäure*. Bei längerem Wachstum verschwand auch diese, so daß wahrscheinlich schließlich auch der Benzolkern des Hordenins durch Penicillium glaucum gesprengt wird, wie F. EHRLICH und K. A. JACOBSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 888; C. **1911**. I. 1432) für den Abbau des Tyrosins durch denselben Pilz gefunden haben. — Die bisherigen Verss. haben bei ganz verschiedenartig zusammengesetzten organischen N-Verbb. durch gewisse Arten von Mikroorganismen regelmäßig Ersatz der N-Gruppe durch OH ergeben u. zeigen, daß auch methylierte Amine in vielen Fällen zur n. Plasmabildung von Mikroorganismen ausgenutzt werden. Möglicherweise finden ähnliche Vorgänge auch in der wachsenden grünen Pflanze statt.

Die Darst. des Hordenins aus Malzkeimen konnte vereinfacht werden. 3 kg Malzkeime wurden in engestrickten Wollbeuteln mit sd. W. erschöpfend ausgezogen, die Filtrate über freier Flamme, zuletzt auf Wasserbad zum Sirup eingeengt, dieser mit 2—3 Vol. 96%ig. A. verrührt, und der Nd. nach ca. 1-stünd. Stehen abfiltriert. Aus dem goldgelben Filtrat wurde der A. durch Dest., die letzten Spuren durch mehrmaliges Abdampfen des Rückstandes mit W., entfernt, der Sirup mit Na_2CO_3 schwach alkalisiert und mit Ä. erschöpft. Bei Verdampfen der äth. Auszüge krystallisierte sofort fast reines Hordenin, das aus W. mit Blutkohle umkrystallisiert wurde. F. 117—118°, Ausbeute ca. 12 g Rohprod., bezw. 10 g reines Hordenin. (Biochem. Ztschr. **75**. 417—31. 6/7. [21/4.] Breslau. Landwirtschaftl.-technol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

A. Trillat und **M. Fouassier**, *Untersuchung einiger Faktoren, die die Schnelligkeit der Entwicklung des Typhusbacillus in der Milch beeinflussen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1936; C. **1913**. II. 891.) Bei stärkerer Aussaat — 1 Tropfen einer Emulsion von 5 mg Agarkultur in 10 ccm W. — fällt das Inkubationsstadium in steriler Milch fort, setzt die Vermehrung vielmehr sofort nachweisbar ein und erreicht in 1 Stde. den Wert ∞, während sie in Bouillon in dieser Zeit ausbleibt. Milchsäure beeinträchtigt die Vermehrung erst bei höherer Konzentration als 1 : 400, immerhin bei derjenigen, bei der sie Gerinnung der Milch bewirkt. Labgerinnung ist dagegen ohne Einfluß, die Hauptmenge geht dabei in das Gerinnsel, vermehrt sich hier aber weiter. Auch Abrahmung und Verdünnung mit W., das frei von fremden Keimen ist, scheinen bedeutungslos. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 849—52. 29/5.) SPIEGEL.

C. Wehmer, *Einige Holzansteckungsversuche mit Hausschwammsporen durch natürlichen Befall im Keller.* Holzansteckungsverss. ergaben, daß sich Meruliussporen auf gesundem Holz nicht entwickeln können; Verbreitung und Ansteckung erfolgt nur durch vegetative Teile des Schwammes. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **34**. 82—87. 30/3. [18/2.].) SCHÖNFELD.

W. v. Gonzenbach und **H. Uemura**, *Beitrag zur Gerinnung von Plasma durch Wirkung des Staphylococcus pyogenes aureus.* In Bestätigung der zuerst von MUCH (Biochem. Ztschr. **14**. 143; C. **1908**. II. 1887) angegebenen Beobachtung wurde gefunden, daß mit Staphylococcus infiziertes Oxalatplasma von Kaninchen, Hammel, Ziege und Mensch regelmäßig nach wenigen Stunden geronnen war, und daß die Gerinnsel bei längerer Digestion sich wieder lösen. Die Wrkg. ist nicht an die lebenden Keime gebunden, vielmehr sind auch durch Hitze abgetötete Kulturen wirksam, allerdings in geringerem Grade, um so weniger, je höher die Abtötungstemp. war; Erwärmen auf 90° während $1^1/_2$ Stdn. hebt die Wirksamkeit ganz auf. Am leichtesten koagulierbar ist von den untersuchten Plasmen das des Kaninchens. 5 Stämme von Staph. pyogenes aureus verschiedener Herkunft zeigten qualitativ die gleiche Wrkg., quantitativ aber Schwankungen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **78**. 97—103. 30/6. Zürich. Hygiene-Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Marian Gieszczykiewicz, *Über Coli-Mit- und Paraagglutination.* Bei Stuhluntersuchungen ruhrverdächtiger Kranker wurden häufig Stämme gefunden, die mit Ruhrserum stark reagierten. Sie wuchsen auf der ENDO-Platte in der ersten Generation rosarot oder schwach rötlich, in der zweiten Generation aber schon wie echtes Bact. coli, aber unter Beibehaltung der Agglutinierbarkeit mit Ruhrserum. Es wurden 28 solcher Stämme von 23 Patienten untersucht und sämtlich als echte Colistämme charakterisiert. Zur Feststellung der agglutinierenden Eigenschaften

dienten 12 verschiedene Ruhr-, bezw. Typhussera. Nach diesen, unter Beistand von **St. Dabrowska** und **W. Bernadzikowski** ausgeführten Unterss. ließen sich 4 Gruppen unterscheiden. Die erste, zu der nur ein Stamm gehörte, hat vollständig identischen Receptorenapparat mit einer Gruppe der Y-Dysenteriebacillen, von denen sie sich nur durch ihre fermentativen Eigenschaften unterscheidet. Ihre Agglutinierbarkeit blieb in einem Jahre unverändert. Die zweite Gruppe (7 Stämme) agglutiniert stark mit FLEXNER-Pferdeseren, deutlich auch mit Kaninchenseren. Der Titer gegenüber den Ruhrseren nimmt mit der Zeit meist, aber nur unbedeutend, ab, der gegenüber Typhusseren dagegen sehr stark. Die dritte Gruppe (13 Stämme) reagiert nur mit Pferdeseren; der auch hierfür nie sehr starke Titer nimmt mit der Zeit ab, ohne gänzlich zu verschwinden. Zu dieser Gruppe dürfte die Mehrzahl der in der Literatur beschriebenen Coli-FLEXNER- u. Coli-Typhusstämme gehören. Die vierte Gruppe (2 Stämme) hat nur schwache Beziehungen zur FLEXNER-Y-Gruppe, agglutiniert dagegen stark mit Typhusserum. Diese Eigenschaft verschwindet ziemlich schnell, im Laufe der Zeit fast gänzlich.

Nach der üblichen Definition kann man die Agglutination der Gruppe 4 als Paraagglutination, die der meisten Stämme von 3 und einiger von 2 als Mitagglutination bezeichnen. Bei den übrigen Stämmen bestehen Zweifel, da die beiden Hauptmerkmale der Paraagglutination, hoher Titer und vorübergehender Charakter dieser Eigenschaft, nicht parallel gehen. Bzgl. der theoretischen Deutung des Phänomens läßt sich keine Entscheidung treffen. Gegen die Hypothese von PALTAUF, daß die paraagglutinierenden Stämme im Darm l. Substanzen der Ruhrbacillen absorbieren, spricht, daß sehr viele Coli-FLEXNER-Stämme ohne Begleitung von Ruhrbacillen vorkommen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **78**. 104—17. 30/6. Krakau-Łobzów. K. u. K. Epidemiespital Nr. 2.) SPIEGEL.

H. Langer, *Die Agglutination der Diphtheriebacillen.* Bei Verwendung monovalenten Immunserums lassen sich zwei Gruppen der Diphtheriebacillen unterscheiden, von denen die eine agglutinierbar, die andere völlig unagglutinierbar ist, obwohl nach der üblichen Identifizierung beide als typische Diphtheriebacillen gelten müssen. Die nichtagglutinierbaren Stämme zeigen in der Regel längere Formen und trüben Nährbrühe diffus, während die agglutinierbaren darin körniges Wachstum oder Oberflächenwachstum zeigen. Die bisherigen Beobachtungen ergeben das V. der langen, nichtagglutinierbaren Form vorzugsweise bei leichten Krankheitsbildern und bei Bacillenträgern. Beide Gruppen zeigen durch die Erzeugung gleichwertiger Immunsera den gleichen Antigencharakter und durch ihr Verhalten in Absättigungsverss. den gleichen Receptorenapparat; hierdurch wird die Identität der Gesamtgruppe erwiesen und ihre Abgrenzung gegenüber den Pseudodiphtheriebacillen gegeben.

Die Definition der Diphtheriebacillen gibt Vf. nunmehr wie folgt: Bacillen, die im mkr. Präparat V-, T- und Palissadenform darbieten, sich bei der Entfärbungsmethode nach LANGER (S. 192) entfärben und spezifische Immunagglutinine zu binden vermögen; sie zeigen in der Regel nach der NEISSERschen Methode eine färberische Differenzierung von Polkörpern, Neigung zu anaerobem Wachstum, Meerschweinchenvirulenz und eine Veränderung des THIELEschen Nährbodens im Sinne von Rötung und Trübung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **78**. 117—28. 30/6. Charlottenburg. Städt. Unters.-Amt für ansteckende Krankheiten.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

V. Ferrand, *Über eine Änderung der Methode zur Sterilisierung des Trinkwassers durch Natriumhypochlorit.* Vf. empfiehlt, in dem bekannten Hypochloritverf. das zur Neutralisation des überschüssigen Chlors dienende Hyposulfit durch H_2O_2 zu ersetzen, welches im Sinne der Gleichung:

$$NaOCl + H_2O_2 = NaCl + H_2O + O$$

reagiert. Aus den bakteriologischen Unterss. läßt sich folgern, daß die Einw. des H_2O_2 auf das NaOCl die Vernichtung der Mikroben der Coligruppe und die Verminderung der anderen Bakterien in weit kürzerer Zeit nach sich zieht, so daß die Einw. des NaOCl auf das zu sterilisierende W. auf 10 Minuten herabgesetzt werden kann. Nach Zusatz des H_2O_2 wird das W. umgerührt, worauf es genußfähig ist. Sollen 10, 25, 50, 100, bezw. 500 l W. sterilisiert werden, so werden 8 Tropfen, 1, 2, 4, bezw. 20 ccm Hypochloritlsg. von 31° Bé. und nach 10 Min. 13 Tropfen, 1,60, 3,20, 6,40, bezw. 32 ccm 7%ig. oder 10 Tropfen, 1,25, 2,50, 5,00, bezw. 25 ccm 9%ig. H_2O_2 zugesetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 438—40. [20/3.*].) DÜSTERBEHN.

C. Mannich, *Microbin.* Dieses Frischhaltungsmittel der Ges. f. Sterilisation m. b. H., Berlin, besteht aus einem Gemisch von etwa 45% p- und 55% o-chlorbenzoesaurem Na. (Apoth.-Ztg. **31**. 305—6. 28/6. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

As. Zlataroff, *Über die Bereitung und die Zusammensetzung der spezifisch bulgarischen Käsesorten.* Es werden die Herst., Eigenschaften und Zus. der eigentlichen bulgarischen „Käse“ und des „Kaschkawal“ besprochen, Ersterer wird zumeist aus Schafmilch, sehr selten aus Ziegen- und Büffelmilch bereitet, Herst. aus abgerahmter Milch gilt bei den Verbrauchern als Nahrungsmittelverfälschung; er ist ein weißer, weicher und brüchiger Käse. Der Kaschkawal wird fast ausschließlich aus Schafmilch, nie aus Büffelmilch bereitet; er gehört zu den gebackenen, festen und sauren Käsen. Die Zus. wurde gefunden zu (%):

	Käse (20 Proben)	Kaschkawal (27 Proben)
Wasser	42,37—64,06	24,91—44,90
Proteinstoffe	14,08—27,51	19,06—29,00
Proteinzersetzungsstoffe	2,20— 5,88	2,12—11,32
Fett	9,75—25,10	22,88—34,03
Gesamtasche	3,45— 4,94	2,90— 7,75
Kochsalz	1,10— 3,83	0,20— 4,20

Die Reifung des Kaschkawal geht zuerst ziemlich schnell vor sich; sis ist etwa nach 40 Tagen beendet. Frischer Kaschkawal ist durch seinen großen Gehalt an Wasser ausgezeichnet (bei 10 Proben 38,90—44,90%). Der Gehalt an Proteinzersetzungsstoffen betrug (%) bei frischem Kaschkawal (10 Proben) 2,12—3,62, bei altem (17 Proben) 8,08—11,32. Milchzucker, den ZÉGA (Chem.-Ztg. **1895**. 85) stets im Kaschkawal fand (in einer Probe sogar über 5%), konnte Vf. nicht feststellen, wohl aber zuweilen in altem Kaschkawal reduzierende Nichtzuckerstoffe, die ZÉGA augenscheinlich als Zucker aufgefaßt hat. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 387—94. 15/6. [13/5.] Sofia. Univ.-Lab.) RÜHLE.

Alexander Kossowicz, *Beiträge zur analytischen Chemie der Lebensmittel. I. Einiges über die chemische Zusammensetzung der Kastanien (Früchte von Castanea*

vesca Gaertn). *Kastanien* verschiedener Herkunft wurden zur Beurteilung ihres *Nährwertes* untersucht und mit dem Nährwert anderer Nahrungsmittel verglichen. Die gefundenen Resultate stehen im Durchschnitt im Einklang mit den von König (Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel) angegebenen Zahlen, nur der Fettgehalt erwies sich um 1, bezw. $1^1/_2$% niedriger. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **19**. 109—10. [15/6.].) Jung.

O. Hesse, *Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile.* (14. Mitteilung.) *Die Verwendung der Flechten als Nahrungs- und Futtermittel.* (13. Mitteilung: Journ. f. prakt. Ch. [2] **92**. 425; C. **1916**. I. 336.) Nach kurzer Erwähnung einiger eßbarer Flechten des Auslandes weist Vf. auf zwei Flechten hin, die in Deutschland in großer Menge vorkommen und in der jetzigen Zeit wegen ihres hohen Nährwertes als Nahrungs- oder Futtermittel benutzt werden sollten. Vf. hat diese beiden Flechten von neuem auf ihren Nährwert im Vergleich zur Kartoffel untersucht, indem er ihre Kohlenhydrate hydrolysiert und als Zucker bestimmt hat. Die isländische Flechte, Cetraria islandica, kann nach dem Trocknen ohne weiteres an Rindvieh, Ziegen u. Schafe als Beimengung zum Heu verfüttert werden. Soll die Flechte zu menschlicher Nahrung dienen, so muß sie zuvor durch Auslaugen mit Sodalsg. und W. von Fumarprotocetrarsäure und anderen SS. befreit werden. Sie kann dann direkt als Gemüse oder Salat benutzt oder zerkleinert den zu kochenden Speisen als Mehlersatz zugesetzt werden. Das Verhältnis des Nährwertes zwischen Kartoffel und der ausgelaugten Flechte ist im Durchschnitt wie 1 : 3,35. Die Rentierflechte, Cladonia rangiferina etc., bildet nach dem Trocknen ein hervorragendes und haltbares Futtermittel. Ihr Nährwert ist etwa 2,5-mal so groß, als der der Kartoffel. Das Ergebnis der vorliegenden Unters. zeigt folgende Tabelle:

	Kartoffel	Cetraria islandica, ausgelaugt	Cladonia rangiferina	Cladonia silvatica	Cladonia laxiuscuta	Cladonia alpestris
Wasser	73,35	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Anorganische Stoffe	1,48	1,70	1,40	1,23	1,27	6,36
Rohcellulose	1,16	18,91	21,55	19,48	18,90	14,05
In A. unl. Hydrolysat	5,07	5,70	5,05	11,36	15,40	19,43
In A. l. Hydrolysat	19,25	67,66	61,66	60,07	56,50	56,24
Davon Zucker	15,01	53,72	42,69	46,10	33,31	36,98
Reduktionswert des Hydrolysats	20,29	64,43	62,43	60,21	57,15	56,33

Von anderen Flechten könnten in Deutschland als Nahrungsmittel noch in Betracht kommen Ramalina calicaris, Evernia prunastri, Bryapogon jubatum, Usnea plicata, Usnea dasypoga und Cetraria nivalis, doch kommen dieselben im Verhältnis zu den vorher genannten nur in geringer Menge vor. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **93**. 254—70. 18/6. [April.] Feuerbach bei Stuttgart.) Posner.

Medizinische Chemie.

Sigmund Fränkel und **Edine Fürer**, *Kritische Studien zur experimentellen Therapie maligner Neoplasmen.* VII. Mitteilung. *Über die angebliche Immunität röntgenbestrahlter Tiere.* Die Angaben von Frankel und Kimball (Wien. klin. Wchschr. **27**. 1448), welche eine indirekte Beeinflussung des Tumorwachstums

durch Röntgenbestrahlung beobachtet haben, konnten nicht bestätigt werden. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 821—23. 29/6. Wien. Chem. Lab. der K. K. öster. Gesellschaft f. Erforsch. u. Bekämpfung d. Krebskrankheit.) BORINSKI.

Victor Raymond und **Jacques Parisot**, *Biologie, Vorbeugung und Behandlung der als Fußfrost bezeichneten Erkrankung.* Neben seltenen wahren Erfrierungen der Extremitäten wurde vielfach während des Krieges eine Krankheit besonderen Charakters beobachtet, die als „gelure des pieds", „macération des pieds" oder „maladie des tranchées" bezeichnet wurde. Die Erscheinungen legten die Annahme nahe, daß es sich um eine durch Feuchtigkeit begünstigte Infektion handle. Aus den Geschwüren, die die ersten Symptome bilden, wurde neben gewöhnlichen Keimen, wie Penicillium glaucum, sehr häufig ein Pilz von bräunlichgrauer Farbe isoliert, den VUILLEMIN als *Scopulariopsis Koningii* OUDEMANS identifizierte. Impfung damit rief bei Versuchstieren ganz analoge Erscheinungen hervor. In einigen Fällen wurde auch, allein oder mit dem vorigen vergesellschaftet, eine pathogene Sterigmatocystisart gefunden. Jedenfalls dürfte die Krankheit als eine Fußmykose zu betrachten sein, für die in Analogie mit „Pied de Madura" die Bezeichnung „Pied de tranchée" (Schützengrabenfuß) vorgeschlagen wird. — Aus dieser Auffassung ergeben sich die Therapie — sorgfältige Reinigung u. Anwendung antimykotischer Mittel, am besten Seifen und Campher-Borsäurelsgg. — und die Vorbeugungsmaßnahmen — Trockenlegung der Gräben, undurchlässiges Schuhwerk und Desinfektion des Fußes durch Campher-Borseifungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 694—96. 1/5.) SPIEGEL.

B. Coglievina, *„Dispargen"-Therapie des Fleckfiebers.* Mitteilungen über eine Anzahl von Fleckfieberfällen, welche durch Behandlung mit „Dispargen", einem auf chemischem Wege durch Fällung hergestellten Silberkolloid, günstig beeinflußt wurden. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 813—15. 6/7.) BORINSKI.

Berthold Oppler, *Kritisch-experimentelle Untersuchungen über Abderhaldens „spezifische" Abwehrfermente.* In eingehenden kritischen Ausführungen begründet Vf. Forderungen, die erfüllt sein müßten, um die Hypothese „das spezifische Schwangerschaftsferment baut das spezifische Substrat der Placenta über ein kolloidales Zwischenstadium zu Polypeptiden und Aminosäuren ab" als richtig zu erweisen. Die bisher vorliegenden Unterss. erfüllen die Forderungen nicht. Ihre Methodik, durchweg auf hypothetischen Grundlagen beruhend, scheint auch dazu nicht geeignet. Neben der vielen Fehlerquellen unterworfenen Rk. mit Ninhydrin sollte die Biuretprobe in gleichem Sinne verlaufen. Übereinstimmung ist ferner zum wenigsten zu fordern zwischen den Ergebnissen des Dialysier- und des optischen Verf. Vf. hat in seinen eigenen Verss. beide gleichzeitig verwendet. Placenta in nach ABDERHALDEN einwandfreien Präparaten wurde nach dem Ausfall der Ninhydrinprobe von Seren aus 6 Fällen von Schwangerschaft, von einer syphilitischen Nichtschwangeren und von 10 Männern, darunter 3 Krebskranken, wahllos abgebaut; die Biuretprobe versagte. Auch die optische Methode ergab Drehungsänderungen sowohl mit Schwangeren-, als mit Nichtschwangerenseren, mit denen von an Krebs erkrankten und von sicher krebsfreien Männern, und auch die absol. Beträge der Änderung ließen einen durchgehenden Unterschied nicht erkennen. Während hierbei Nackenbandpepton durchweg größere Ausschläge gab, als Placentapepton, ließ sich durch den Dialysierversuch in keinem Falle ein Abbau von Nackenband mit Sicherheit erkennen. — Die weitere ABDERHALDENsche Methode der Seruminaktivierung versagte, nach der optischen Methode zu urteilen, in einem Teil der Fälle gänzlich, bewirkte in anderen lediglich eine Abschwächung, in kei-

nem völlige Aufhebung der Wrkg.; die Ergebnisse der Dialysierverss. mit den inaktivierten Seren stehen damit wieder nur teilweise in Übereinstimmung. — Ferner ergab sich bei gleichzeitigen Verss. mit verschiedenen Placenten u. Krebsen, daß innerhalb der gleichen Organgattung die einzelnen Präparate ähnliche Unterschiede der Rk. veranlassen, wie gleiche Gewichtsmengen verschiedener Organgattungen, und daß eine konstante Menge eines und desselben Präparats durch eine konstante Serummenge individuell verschieden stark abgebaut wird.

Das Schlußergebnis der Ausführungen, deren zahlreiche theoretische und methodische Einzelheiten im Referat nicht wiedergegeben werden können, ist ein vollständig ablehnendes. Als einziges positives Ergebnis der Unterss. wird hervorgehoben, daß die optische Methode, wenn sie nach unerläßlichen gründlichen Vorarbeiten mit der nötigen Kritik benutzt wird, voraussichtlich die Erkenntnis der im Serum sich abspielenden Fermentprozesse in qualitativer und quantitativer Beziehung vertiefen wird. (Biochem. Ztschr. **75**. 211—318. 6/7. [28/3.] München. Kgl. Medizin. Poliklinik.) SPIEGEL.

Otto v. Herff und **Paul Hüssy**, *Zur Handschuhersatzfrage.* Durch Mischen von Lsgg. der Kondensationsprodd. aus Formaldehyd und Phenolen mit Lsgg. von Celluloseestern unter Verwendung geeigneter Lösungsmittel gelangten Vff. zu Prodd., die sich ganz besonders zur Herst. haltbarer, undurchlässiger, steriler und baktericider Überzüge auf der menschlichen Haut eignen. Das Präparat, das besonders als Handschuhersatz für die Geburtshilfe empfohlen wird, gelangt unter dem Namen „*Manutekt*“ in den Handel. (Hersteller: Gesellschaft f. chemische Industrie, Basel.) (Münch. med. Wchschr. **63**. 967—68. 4/7. Basel. Frauenspital.) BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Baldrianol*-Tabletten enthalten Isovalerylcarbamid F. 203°. — *Bismolan*-Gleitsalbe enthält 0,1 g Wismutoxychlorat, 0,15 g ZnO, je 0,05 g 1‰ig. Suprareninlsg., Eucainchlorhydrat und Menthol, sowie Lanolin und Vaseline ad 2 g. — *Carboazid* ist eine mit HCl gesättigte Tierkohle. — *Cherry Tooth Paste* ist nach S. LORENZEN ein wohlschmeckender, gefärbter, mit Bimssteinpulver versetzter Glycerinstärkekleister. — *Lytussin*, ein verseiftes Guajacol, wird zur endermatischen Behandlung der Lungentuberkulose in Form von Schmierkuren empfohlen. — *Malosan*, ein Antidysentericum, ist ein Torfpräparat mit einem geschmackverbessernden Zusatz von Kakao. — *Megasan*-Brandpuder besteht aus 15 Tln. Natriumboroformiat, 30 Tln. Bolus und 55 Tln. Talk. — *Aphloin* ist das Fluidextrakt von Aphl. toef., soll bei Chololithiasis gute Dienste leisten. — *Argulan* wird das Dimethylphenylpyrazolonsulfaminoquecksilber genannt, eine in W. unl., weiße, krystallinische Substanz mit einem Gehalt von 46,8% Hg. Wird in einer Dericinlanolinsuspension in den Handel gebracht. — *Purostrophan* ist der Name für das von THOMS aus den Samen von Strophanthus gratus gewonnene krystallinische g-Strophanthin.

Arsenamalgam, angeblich As_2Hg_3, wird zu subcutanen Injektionen in Ölsuspension verwendet. — *Doramadsalbe* ist eine mit Hilfe von Thorium-X hergestellte Salbe zur Behandlung von Hautkrankheiten. — *Enomorphon* ist Allylmorphin; es wirkt angeblich weniger narkotisch als das Morphin und besitzt keine lähmende Wrkg. auf das Atemzentrum. — *Iriphan* ist das Sr-Salz der α-Phenylcinchoninsäure; soll als Gichtmittel Verwendung finden. — *Katamen* ist Pyrazolonphenyldimethylsulfamidobenzoicum, ein Mittel gegen dysmenorrhoische Schmerzen und Krämpfe. — *Leucasol* ist ein im wesentlichen Trikresol enthaltendes Ungeziefer-

mittel. — *Levurinose* ist eine Hefenpaste, welche zur Behandlung von Furunkeln und entzündeten Wunden dienen soll. — *Lytussin* ist ein Einreibungsmittel gegen Lungentuberkulose. — *Nervagin* ist ein neues Baldrianpräparat. — *Nilotan* ist ein Wundbalsam, welcher Jodtinktur und Aminobenzoesäuremethylester enthält. — *Sekretogen* ist identisch mit *Sekretin*, einem aus der Magen- und Duodenalschleimhaut gewonnenen Präparat. — *Sterolin* ist ein spirituöses Händedesinfektionsmittel.

Calciglycin ist eine Chlorcalciumglykokollverb. — *Chlorosan*, ein Chlorophyllpräparat nach E. BÜRGI, wird als blutbildendes, appetitanregendes und allgemein belebendes Mittel empfohlen. — *Natryl* ist ein Ersatzpräparat für cacodylate de soude. — *Strychnol* ein solches für Phosphorstrychnoarsen, *Hydrarsyl* ein solches für Enesol, *Ferryl* ein solches für cacodylate de fer, alles in Form steriler Lsgg. — *Rohsolutol*, ein Mittel zur Desinfektion von Abfällen, verseuchten Quartieren, Viehställen etc. enthält 60% Kresol und ist durch einen Gehalt von Kresolnatrium wasserlöslich gemacht. — *Optannin*, ein neues Darmadstringens, ist basisch gerbsaures Ca. — *Somnacetin* ist der neue Name für *Veronacetin*, ein zus. Hypnoticum und Sedativum, bestehend aus Natr. diäthylbarbituric., Phenacetin und Kodeinphosphat. — *Supersan* ist eine Eucalyptolmentholinjektion gegen Lungentuberkulose etc., bestehend aus 10 g Menthol, 20 g Eucalyptol, 50 g Ol., Dericini und einem Zusatz von Antipyrin und Antifebrin. — *Candiolin* ist das Ca-Salz eines Kohlenhydratphosphorsäureesters, der aus Glucose und Natriumphosphat bei der Gärung der Bierhefe unter gewissen Bedingungen entsteht. Enthält etwa 10% Phosphorsäure u. 13% Ca. — *Liquidrast* ist ein neuer Name für Liquor Hydrastis Bayer. — *Subcutin*-Mundwasser, ein schmerzstillendes Gurgel- und Mundwasser, ist eine 2%ig. Lsg. von p-phenolsulfosaurem Anästhesin. — *Antiarthryl* ist nach K. HALBEY eine 50%ig. Lsg. von Melubrin, die bei Gelenkrheumatismus intravenös angewandt werden soll. — *Hesperonal* sind salzartige (Ca-, Na-, Fe-)Verbb. der als Zwischenstufe des Kohlenhydratstoffwechsels wichtigen Saccharophosphorsäure, die als Kräftigungsmittel gebraucht werden. Das Hesperonalcalcium ist ein weißes, luftbeständiges, in W. in jedem Verhältnis l., ganz schwach salzig schmeckendes Pulver, das Hesperonalnatrium ein gelblichweißes, etwas hygroskopisches, in W. ll. Pulver von salzigem Geschmack. — *Alcopon*, auch *Alcaloida composita opii*, nennt die Genossenschaft der Apotheker von Hamburg-Altona u. Umgebung einen Ersatz für Pantopon, von dem es sich nur durch seine weiße Farbe unterscheidet. *Joddiuretal* ist eine Kombination von Theobromin und KJ in Tablettenform. Jede Tablette enthält 0,5 g Theobromin und 0,2 g KJ. — *Tachin* soll eine chemische Verb. von 61,4% Äthylmorphin und 38,6% Diallylbarbitursäure sein und an Stelle von Scopolamin Anwendung finden. — *Carbocalcin* u. *Carbohydrol* sind zwei neue Kohlenpräparate, von denen ersteres angeblich aus gekörnter MERCKscher Blutkohle und Calciumphosphat, letzteres aus MERCKscher Blutkohle, Magnesiumperhydrol und Natriumsulfat besteht. Ersteres soll leicht verstopfend, letzteres leicht abführend wirken. — *Chromoform*-Schweißpuder enthält als wirksamen Bestandteil Chromoform, eine Verb. der Dichromsäure mit Methylhexamethylentetramin. — *Digaloid* ist ein neues, aus Digitoxinum solubile bereitetes, fl. Digitalispräparat, von welchem 1 ccm 0,15 g Digitalisblättern entspricht. (Pharmaz. Ztg. **61**. 246. 12/4.; 286. 29/4.; 293—94. 3/5.; 313—14. 13/5.; 379. 10/6.; 404—5. 21/6.; 419. 28/6.; 440. 8/7.; 450. 12/7.) DÜSTERBEHN.

Kurt Meyer, *Über Argaldin, ein neues Silber-Eiweißpräparat.* Argaldin ist ein Silber-Eiweißpräparat, das durch Einw. von Hexamethylentetramin auf protalbinsaures Silber gewonnen wird. Es hat einen Silbergehalt von 8,9% und kommt als 10%ig. Lsg. in den Handel. Auf Eitererreger und Gonokokken übt es eine deutlich abtötende und sehr stark entwicklungshemmende Wirkung aus. (Berl. klin.

Wchschr. **53**. 749—50. 3/7. Berlin. Bakter. Abteil. d. RUDOLF VIRCHOW Krankenhauses.) BORINSKI.

C. Griebel, *Extractum fluidum Saw Palmetto (Sabal)*. (Vgl. GRIEBEL und BAMES, S. 102.) Das Fluidextrakt ist eine etwas trübe, grünlichbraune Fl., die beim Stehen unter Klärung eine dünne, durch Chlorophyll grüngefärbte, in der Hauptsache aus Fettstoffen bestehende Schicht an der Oberfläche abscheidet. Der Geruch ist angenehm aromatisch, deutlich esterartig, der Geschmack anfangs esterartig u. süß, dann kratzend, an ranziges Fett erinnernd, fast seifenartig. Die Analyse ergab folgende Werte: $D.^{15}$ 0,9142, Trockenrückstand 25,59%, davon ätherl. (Rohfett) 10,12%, Mineralstoffe 0,30%, davon NaCl 0,18%. Der esterartige Bestandteil besteht aus Äthylestern von Fettsäuren, in der Hauptsache von Caprylsäure, entstanden durch die Einw. eines esterifizierenden Enzyms beim Ausziehen der frischen Früchte mit verd. A. Der esterfreie Fettkörper enthält reichliche Mengen freier Fettsäuren (SZ. 70,3). Der fettfreie Anteil des Trockenrückstandes besteht in der Hauptsache aus Invertzucker u. Mannit. (Apoth.-Ztg. **31**. 306. 28/6. Berlin.) DÜSTERBEHN.

Alfons Langer, *Glycerinersatz*. Die meisten Ersatzmittel sind Lsgg. schleimiger organischer Substanzen, welche zwar eine erhebliche Viscosität, zugleich jedoch eine sehr niedrige D. zeigen. Die Ersatzmittel mit einer D. bis zu 1,45 sind zum Teil hochprozentige Lsgg. eines hygroskopischen organischen K-Salzes. Eine näher untersuchte Probe, D. 1,45, enthielt als organische S. Äthylidenmilchsäure; aus 20 g der Probe wurden 16,5 g reines Ba-Lactat erhalten. — Experimentelle Verss. mit Stärkesirup und Kalkbrei, deren Reaktionsprod. in wss. Lsg. in geeigneter Weise behandelt wurde, führten zu hochprozentigen Salzlsgg. von gleicher Beschaffenheit, wobei sich das scheinbar verschiedene Verhalten gegen Lackmus u. Phenolphthalein durch Zufügen einer geringen Menge Weinsäure herbeiführen ließ. (Apoth.-Ztg. **31**. 314—15. 1/7. 342. 15/7.) DÜSTERBENH.

Agrikulturchemie.

Wilhelm Thörner, *Beitrag zur Aufklärung der Natur des für Pflanzenwuchs und Untergrundbauten schädlichen Schwefels der Moorböden*. Der für Pflanzenwuchs und Untergrundbauten gefährliche sogen. *reaktionsfähige Schwefel* kommt in den Moorböden nicht nur als Schwefelkies, sondern auch in freiem Zustande und vielleicht auch in organischer Bindung vor. Dieser reaktionsfähige Schwefel ist ganz unschädlicher Natur, solange er sich in den Mooren unter dem Grundwasserspiegel befindet. Wird aber der Moorboden umgearbeitet, ausgeschachtet, oder der Grundwasserstand gesenkt, so tritt, hervorgerufen durch die Einw. des Sauerstoffs der Luft und der Feuchtigkeit, eine Oxydation des reaktionsfähigen Schwefels ein. Diese verläuft beim Schwefelkies ziemlich energisch unter B. von Eisenvitriol und H_2SO_4, beim freien Schwefel langsamer unter direkter B. von H_2SO_4. Diese Oxydationsprodd. wirken dann zerstörend auf den Pflanzenwuchs, sowie auf Kalk- und Zementmörtel, besonders auf Betonbauten. In Sand, Torffaser o. dgl. verteilter feinster Schwefel wird durch eine andauernde Wasserverdunstung an der Luft langsam zu H_2SO_4 oxydiert. Diese Oxydation wird wahrscheinlich durch die bei der Wasserverdunstung entstehenden Oxydationsmittel: Ozon, H_2O_2 und salpetrige S. hervorgerufen. Ähnliche Verhältnisse liegen aber auch bei dem ausgeschachteten und von atmosphärischer Luft durchströmten, S-haltigen, feuchten Moorboden vor. Durch Einw. von Ozon, H_2O_2 und Sauerstoff im Augenblick des Entstehens wird

in W. suspendierter, feinster S energisch zu H_2SO_4 oxydiert. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 233—36. 13/6. [1/5.] Osnabrück.) JUNG.

F. Garrigou, *Hygienische, rationelle und wirtschaftliche Behandlung der menschlichen Abfälle und Rückstände.* Vf. beschreibt ein Verf. zur Nutzbarmachung des Inhaltes der Abortgruben ohne Dest. und ohne teure Apparate. Der fl. und feste Anteil wird gesondert verarbeitet. Der fl. Anteil, der Harn, wird nach beendigter Gärung mit fein gepulvertem Gips verrührt, wobei sich das vorhandene Ammoniumcarbonat mit letzterem zu Ammoniumsulfat u. Calciumcarbonat umsetzt. Man läßt absetzen, dekantiert die Lsg. des Ammoniumsulfats und konz. sie bis zur Krystallisation oder läßt sie durch Sägemehl oder gebrannten Gips aufsaugen. Das abgeschiedene $CaCO_3$, welches erhebliche Mengen von organischen Stoffen aus der Fl. mit niedergerissen hat, ist ein wertvoller Dünger. Die festen Bestandteile werden, nachdem sie ev. die Filterpresse passiert haben, im Autoklaven 15 Minuten auf 140—150° erhitzt, worauf das Dampfrohr geöffnet wird. Der entweichende Dampf, welcher mit Ammoniumsalzen beladen ist, wird kondensiert und in verd. H_2SO_4 geleitet, wobei Ammoniumsulfat gewonnen wird. Der pulverige Rückstand des Autoklaven bildet einen wertvollen Dünger. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 649—51. [25/4.*].) DÜSTERBEHN.

Eduard R. Besemfelder, *Weitere Beiträge zu Prof. Gerlachs Ammoniakphosphaten.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 13; C. **1916**. I. 543.) Der Vf. weist auf seine im Jahre 1900 bei ANTON BERTINETTI, Berlin N. 54, gedruckte Broschüre „Verfahren zur rationellen Aufarbeitung von Betriebsabfällen animalischer oder vegetabilischer Herkunft nach dem DRP. Nr. 86400 u. schwebenden Anmeldungen“ hin, in welcher bereits die Gewinnung und Verwertung von *Ammoniakphosphaten* zu Düngezwecken auf dem gleichen Wege, wie ihn GERLACH angibt, beschrieben ist. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 246—47. 27/6. [11/5.] Charlottenburg.) JUNG.

Laurenz Bock, *Über Sonnenblumenkultur und deren wirtschaftliche Bedeutung.* Es wird auf die vielseitige Verwendungsmöglichkeit und den Nutzen einer rationellen *Sonnenblumenkultur* hingewiesen, u. die in Rußland übliche fabrikatorische Verarbeitung der Sonnenblumenkerne auf Öl besprochen. (Farbenzeitung **21**. 831 bis 832. 20/5. Bad Homburg-Kirdorf.) JUNG.

E. Ramann, *Über Mineralstoffaufnahme der Pflanzen aus dem Boden.* Untersss. über den Basenaustausch von Silicaten und über die Zers. von Bodenlsgg. führten zu den folgenden *Anschauungen* über die Vorgänge bei der *Nährstoffaufnahme der Pflanzen.* Je nach Menge der Ndd. und Höhe der Verdunstung sickert W. in den Boden ein, oder steigt aus tieferen Bodenschichten zu den höheren empor. Zu verdunstungsreichen Zeiten nimmt die Bodenfl. des Untergrundes an den Wasserumlagerungen im Boden teil. Die Bodenlsg. ändert auf pflanzenfreiem Boden ihre Zus. nicht, dagegen stark ihre Konz. Sorptionswrkgg. treten erst bei Änderung der Zus. der Bodenlsg. auf. Die Wasserdunstung der Pflanzen verursacht im Boden Strömungen der Bodenfl. Infolge des langsamen Verlaufes der Diffusionsvorgänge ist die Diffusion für in der Bodenlsg. sparsam vorhandene Nährstoffe für die Pflanzenernährung praktisch von geringer Bedeutung. Die Pflanzen nehmen die Nährstoffe sowohl aus der Bodenlsg. wie aus den festen Bodenteilen auf. Die Aufnahme aus der Bodenlsg. wird durch die Wasserströmungen vermittelt, die immer neue Teile der Bodenfl. mit den Wurzeln in Berührung bringt und es dadurch ermöglicht, daß der Pflanze auch sparsam vorhandene Nährstoffe in ausreichender Menge zugeführt werden. Die Höhe der Transpiration der Pflanzen

wird von dem im Minimum zugeführten Nährstoffe bedingt. Die Mineralstoffaufnahme der Pflanzenwurzel aus den festen Bodenteilen erfolgt durch enge Berührung der Wurzelhaare mit den Mineralteilen; hierdurch wird der von den Salzen durch Diffusion zurückzulegende Weg verkürzt, die Wrkg. der Sorptionsumsetzungen erhöht. Zum Verständnis der Aufnahme von Basen aus den festen Bodenteilen durch die Wurzeln genügen die Vorgänge des Basenaustausches. In sorptionsschwachen Böden (Sand, Humus) erfolgt die Ernährung der Pflanzen aus der Bodenlsg., in sorptionskräftigen Böden (Ton) überwiegend aus den festen Bodenteilen. In Mittelböden herrscht bald der eine, bald der andere Vorgang vor. Zugeführte Dünger, besonders die Mineraldünger, verteilen sich zwischen Bodenlsg. und festen Bodenteilen, so daß in sorptionsreichen Böden fast nur die Bodenlösung, in sorptionskräftigen überwiegend die Mineralteile des Bodens angereichert werden. (Landw. Vers.-Stat. **88**. 379—95. 19/6. Bodenkundl. Lab. d. Kgl. bayr. forstl. Versuchsanst. München.) JUNG.

Th. Pfeiffer und **W. Simmermacher**, *Vergleichende Versuche über die Ausnutzung der Phosphorsäure und des Stickstoffs durch die Pflanzen.* Es wurden vergleichende Verss. angestellt über die Ausnutzung der beiden Nährstoffe unter gleichen, für die Phosphorsäure aber besonders günstigen Bedingungen, d. h. also unter Ausschluß absorbierender Bodenbestandteile u. bei reichlichster Wasserzufuhr. Als Bodenmaterial diente gewaschener *Glassand* aus Hohenbocka. Bei den Verss. ergab sich, daß die Ausnutzung der *Phosphorsäure* derjenigen des *Stickstoffs* zum mindesten sehr ähnlich war. Im Durchschnitt haben 83,8% des Stickstoffs und 71,4% der Phosphorsäure zur Produktion der Pflanzensubstanz Verwendung gefunden; die Ausnutzung der P_2O_5 ist also eine ganz ungewöhnlich günstige gewesen. Auf reinem Glassand kann also die Phosphorsäure in sehr bedeutendem Maße zur Erzeugung von Pflanzensubstanz Verwendung finden, und da ferner das Nährstoffbedürfnis für P_2O_5 ein viel geringeres als für N ist, so muß der Verlauf der nach den mitgeteilten logarithmischen Gleichungen berechneten Kurven für beide Nährstoffe ein recht verschiedener sein. Andere Bodenmaterialien, auf denen die Phosphorsäure schlechter zur Ausnutzung gelangt, würden selbstverständlich ein anderes Bild liefern. (Landw. Vers.-Stat. **88**. 445—63. 19/6.) JUNG.

W. Lenz, *Pteridium aquilinum Kuhn* (*Pteris aquilina L.*). Es wird auf eine Mitteilung des Landwirtschaftsministeriums (Landwirtschaftl. Ztg. f. die Rheinprovinz. **1916**. Nr. 12 und 15) hingewiesen, wonach die Wurzeln des Adlerfarns ein wertvolles Ersatzfutter für Schweine sind. Nach REISCH enthalten die Wurzeln 42,1% Trockensubstanz, 4,0% Rohprotein, davon 3,6% Reinprotein, 0,7% Rohfett, 7,0% Rohfaser, 28,7% N-freie Extraktivstoffe, 1,7% Asche. — Die jungen Sprossen des Adlerfarns bilden ein schmackhaftes Gemüse. (Apoth.-Ztg. **31**. 238—39. 20/5.) DÜSTERBEHN.

Max Isleib, *Die Reismelde* (*Chenopodium Quinoa*). Vf. macht auf den hohen Nährwert der Samen der auch in Deutschland gut gedeihenden peruanischen Reismelde aufmerksam u. empfiehlt deren Anbau. Der Samen enthält 19,18% N-Substanz, 4,81% Fett, 47,78% N-freie Extraktivstoffe, 7,99% Holzfaser u. 4,23% Asche. Die jungen Blätter sind ein gutes Gemüse. (Apoth.-Ztg. **31**. 249—50. 27/5.) DÜSTERBEHN.

W. Völtz, *Über Kartoffelfütterung an Pferde, mit besonder Berücksichtigung der Erfahrungen Weißermels.* Aus den Ergebnissen sei folgendes mitgeteilt: Kartoffeln enthalten im Durchschnitt etwa 1% verdauliches Eiweiß. Die beobachteten nachteiligen Wrkgg. der Kartoffeln in Rationen für Pferde führt Vf. auf unsachgemäße Zusammenstellung der Futterrationen zurück. Vf. bespricht die Maßregeln, welche

zu treffen sind, um schädliche Wrkgg. der Kartoffelfütterung zu vermeiden. Es können sowohl rohe, als gedämpfte Kartoffeln verfüttert werden. Die Gaben sollen (bei rohen Kartoffeln) 25 kg pro 1000 kg Lebendgewicht nicht überschreiten. Gedämpfte Kartoffeln einwandfreier Beschaffenheit können bis zu 60 kg auf 1000 kg Lebendgewicht und Tag verfüttert werden (vgl. Völtz, Jantzon, Landw. Jahrbb. **48**. 493; C. **1916**. I. 114). Bei starken Kartoffelgaben ist eine Zufütterung an Kalk und Phosphorsäure erforderlich. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **39**. 137—38. 6/4.)

Schönfeld.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Leitmeier, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Mineralgele.* I. *Montmorillonit aus Bulgarien und seine Umwandlung in den krystallisierten Zustand.* II. *Die Gelform des Tonerdephosphats Planerit.* Auszug aus einer früheren Abhandlung (Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 353; C. **1916**. I. 580). (Kolloid-Zeitschrift **18**. 117—20. April. [17/2.] Wien.)

Groschuff.

H. Schad und **K. Bornemann**, *Beiträge zur Kenntnis des Kupfersteins.* (*Ergänzende Versuche über das System Cu_2S-FeS.*) Vff. geben eine Zusammenstellung von Literatur, sowie von Kupfersteinanalysen aus derselben und ine Nachprüfung des *Zustandsdiagramms des Systems Cu_2S-FeS* mit einer verbesserten Apparatur. Das Gesamtbild des thermischen und mikrographischen Befundes deckt sich mit den Angaben von Bornemann u. Schreyer (Metallurgie **6**. 619; C. **1909**. II. 2128). Doch konnten Vff. die Anhaltspunkte, welche sich zwischen 50 u. 100% Cu_2S für verschiedene an sich nicht sehr wahrscheinliche Verbb. aus der Kurve der beginnenden Erstarrung ergaben, meist nicht wieder beobachten; nur für die Verb. $(Cu_2S)_2 \cdot FeS$ wurde ein deutlicher Wendepunkt mit horizontaler Tangente gefunden. Die zwischen 41 und 42% Cu_2S vorhandene, bei Abkühlung unter 915° sich zers. Verb. von der wahrscheinlichen Formel $(Cu_2S)_2 \cdot (FeS)_5$, welche unter sehr eigentümlichen Umständen aus der Schmelze auskrystallisiert, beobachteten Vff. ebenfalls; die Ursache der eigentümlichen Krystallisationsverhältnisse ist wahrscheinlich, daß hier eine kleine sich über vielleicht 5% oder etwas mehr erstreckende Mischungslücke in fl. Zustand vorliegt. Die Andeutungen von Umwandlungen im festen Zustand bei 500° konnten Vff. nicht bestätigen, dagegen beobachteten sie sowohl bei reinem Cu_2S, wie bei den meisten anderen Schmelzen eine Reihe von Umwandlungen bei noch tieferen Tempp. (250—50°), deren ausreichende Deutung bisher nicht möglich war; mit der Mooskupferausscheidung scheinen sie nicht zusammenzuhängen. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ **13**. 251—62. 8/6. Aachen. Inst. für Metallhüttenwesen und Elektromet. der Techn. Hochschule.)

Groschuff.

Federico Millosevich, *Petrographische Studien auf der Insel Giglio.* I. *Die grünen Gesteine.* Vf. beschreibt unter Beifügung von Bauschanalysen schieferige Gabbros, Serpentine, Grünschiefer (*Prasinite*), normale, massige Gabbros, sowie krokydolithführende Natronamphibolite. Weiter werden die genetischen Beziehungen erörtert. Die amphibolische Umwandlung des Pyroxens der massigen Gabbros zu den Natronamphiboliten weist folgende Phasen auf: Diallag, Aktinolith, Glaukophan u. schließlich Krokydolith. Andererseits werden die schieferigen Gabbros zu Grünschiefern auf dem Wege Diallag, Aktinolith und Glaukophan, grüne Hornblende und braune Hornblende als Endprod. Chemisch läßt sich eine Zuführung von Fe nachweisen, während die Verringerung an Ca nicht sicher ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 472—85. [2/4.*].)

Etzold.

Paul Niggli, *Gleichförmige Pressung, Streßpressung und Gesteinsmetamorphose.* (Vgl. Niggli, Tammann, Hasselblatt, Ztschr. f. anorg. Ch. **91**. 107; **92**. 137; **93**. 75; C. **1915**. I. 865; II. 520. 1274.) Vf. erläutert seine Anschauungen unter Benutzung der Abbildungen von Chloritoidporphyroblasten samt Höfen aus Gotthardschiefern u. gelangt zu folgendem Schluß: „Bereits die Ableitung der denkbar einfachsten Beziehungen der Koexistenz von verschieden beanspruchten Phasen, im besonderen Fest u. Lsg., sowie daran anschließende Überlegungen zeigen, was die Natur seit langem demonstriert, daß ein dem Streß unterworfenes Gestein bei Anwesenheit von Lösungsphase nicht nur beständig mechanisch, sondern auch chemisch auf dem Wege: Fest—Lsg., eventuell Rk.—Fest arbeiten kann u. unter bestimmten Umständen sogar arbeiten muß. Der gesamte Umsatz erfolgt im mkr. Bereich, kann aber im Laufe geologischer Zeiträume zu einer mehr oder weniger vollständigen Umlagerung u. Neukrystallisation der Materie führen. In bezug auf das Endstadium spielt, abgesehen von Texturwrkgg., der Streß häufig nur die Rolle eines „Katalysators", der durch die Erschütterung der Krystallgebäude und Vermehrung der Aktivität (im besonderen des Lösungsumsatzes) eine Neuanpassung des Gesamtsystems an die neuen äußeren Temperaturbedingungen befördert." (Ztschr. f. anorg. Ch. **95**. 64—78. 5/5. [18/1.] Leipzig.) Etzold.

Analytische Chemie.

G. Bruhns, *Vereinfachung der Pyknometerwägung.* Es wird eine Methode der *Pyknometerwägung* nach Walker (Intern. Sugar Journ. **1916**. 33) beschrieben, bei welcher mittels *Ausgleichgewichten* sehr genaue u. einfach zu berechnende Resultate erzielt werden. (Chem.-Ztg. **40**. 488. 3/6.) Jung.

M. Wagenaar, *Abgekürzte Alkalibestimmung im Trinkwasser.* Nach der „Codex"-Methode werden die Alkalimetalle im Trinkwasser folgendermaßen bestimmt: 500 ccm W. werden auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Baryt gekocht, auf 250 ccm aufgefüllt. 200 ccm Filtrat werden zwecks Entfernung des überschüss. Baryts mit $(NH_4)_2CO_3$ gekocht u. auf 250 ccm aufgefüllt u. 200 ccm abfiltriert. Im Filtrat, welches neben Ca-Spuren die Alkalimetalle enthält, werden die NH_4-Salze durch vorsichtiges Glühen (nach Eindampfen mit NH_4-Oxalat) entfernt. Die Alkalisalze werden nach Filtration in Sulfate umgesetzt, gewogen und als Na berechnet. Die Methode ist zeitraubend. Sie kann bedeutend abgekürzt werden, indem man nach Best. des Verdampfungsrückstandes und des Glühverlustes den Rückstand von SiO_2 (Abdampfen mit konz. HCl) und von Fe und Al (mit NH_4Cl und NH_3) befreit, das Ca als Oxalat fällt und bestimmt. Entfernt man nun im Filtrat die NH_4-Salze, raucht den Rückstand mit H_2SO_4 ab (ohne das Mg als $MgNH_4$-Phosphat zu fällen. Die NH_4-Salze entfernt man vorteilhaft in der Weise, daß man das NH_4-Salze enthaltende Filtrat in einer Pt-Schale nach Ansäuern mit verd. H_2SO_4 eindampft und auf dem Heißluftbrenner von NH_4-Salzen und H_2SO_4 befreit) und erhitzt den Glührückstand mit etwas $(NH_4)_2CO_3$, dann erhält man das Gewicht des Mg, K und Na (als Sulfate). Die Sulfate werden in HCl-haltigem W. gelöst und das Mg als Pyrophosphat bestimmt. Aus der Differenz ergibt sich die Menge des vorhandenen Alkalisulfats. (Pharmaceutisch Weekblad **53**. 232—38. 4/3. Utrecht.) Schönfeld.

G. Bruhns, *Messung der Oxalsäure mit Methylorange als Endanzeiger.* (Vgl. Ztschr. f. anal. Ch. **55**. 23; C. **1916**. I. 528.) Unterss. haben ergeben, daß die Bicarbonate der Erdalkalien einschließlich Magnesia sich ohne weiteres mit Oxalsäure und Methylorange messen lassen, wenn Alkalien nicht oder nur in ganz ge-

ringen Mengen zugegen sind. Die Best. der Alkalien, auch in Ggw. von Borsäure oder CO_2, mit Oxalsäure u. Methylorange gelingt nicht nur bei Zusatz von Chlorcalcium, Chlornatrium oder Chlorbarium, sondern auch mit Zinksulfat, Cadmiumsulfat, Manganosulfat, Silbernitrat, Bleinitrat; letzteres eignet sich auch zur Best. der Citronensäure u. Weinsäure mit Methylorange u. Alkali. Ammoniak läßt sich ebenfalls mit Oxalsäure u. Methylorange, z. B. unter Zusatz von Chlorcalcium oder Chlorbarium, genau messen. Bereitet man 0,1-n. Ammoniak unter Zusatz krystallisierter Borsäure (35 g auf 1 l), so wird es dadurch sehr beständig und läßt sich ohne besondere Rücksicht auf schnelle Verdunstung gebrauchen. Bei Herst. der Oxalsäurelsg. muß darauf geachtet werden, daß das dest. W. frei von CO_2 ist. (Ztschr. f. anal. Ch. 55. 321—40. 10/6. Charlottenburg.) JUNG.

J. **Kochs**, *Untersuchung von Fruchtmark auf mikroskopischem Wege.* Es wurden vergleichende Unterss. der Fruchtmarkzellen angestellt, wobei die von STRASBURGER angegebenen Färbemethoden benutzt, und die Größe u. Formverhältnisse der Fruchtfleischzellen studiert wurden. Zur Unters. gelangten die Fruchtfleischarten von Apfel, Birne, Quitte, Aprikose, Pfirsich, Kirsche, Zwetsche, Pflaume, Erdbeere, Himbeere, Johannisbeere, Stachelbeere, Hagebutte, Kürbis, Mohrrübe, Rhabarber. Es ergab sich, daß in den meisten feinpassierten Marmeladen u. Fruchtmarkarten sich Schalenteile und Oberhautzellgewebe kaum vorfinden. Dasselbe gilt für die Samen der Beerenarten. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß Erdbeeren, Himbeeren, Johannisbeeren u. Stachelbeeren von den Zellen des Kern- u. Steinobstes durch die Zellelemente unterschieden werden können. Auch die Bestandteile von Kürbis, Mohrrübe und Rhabarber sind unschwer zu erkennen. Die verschiedenen Färbemethoden erleichtern gleichfalls die Erkennung der Fruchtmarkarten. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **26**. 221—41. 15/4. Berlin-Dahlem. Versuchsstat. f. Obst- u. Gemüseverwertung an der Kgl. Gärtnerlehranstalt.) DÜSTERBEHN.

Martin Heidenhain, *Über die Mallorysche Bindegewebsfärbung mit Carmin und Azocarmin als Vorfarben.* Das MALLORYsche Verf. ist bezüglich elektiver Färbung dem von VAN GIESON vorzuziehen, teilt aber mit ihm den Nachteil der Verwendung von Säurefuchsin, das nicht genügend haltbar ist. Vf. benutzt deshalb zur Vorfärbung, für die wegen der Benutzung von Anilinblau zur Färbung des Bindegewebes nur rote Nuancen in Betracht kommen, Carmin oder, da dieses von ungleichmäßiger Beschaffenheit ist, Azocarmin. Das letzte, ein Farbstoff der Rosindulingruppe, wird von der Badischen Anilin- u. Sodafabrik in zwei Handelsmarken, B u. G, hergestellt. G hat zwar den Nachteil, daß die sehr feinen Kryställchen durchs Filter gehen, wird aber doch wegen der kräftigeren Färbung und des gut kontrastierenden gelbroten Farbtons vorgezogen. Die Ausführung des so modifizierten Verf. wird eingehend erörtert. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **32**. 361 bis 372. 29/6. [4/2.] Tübingen.) SPIEGEL.

Eduard Pötter, *Über eine neue Modifikation zu den Färbungsmethoden von Gliastrukturen.* Es wird folgendes, unter Mitarbeit von Frl. **Dressel** ausgearbeitetes Verf. für die Vorbehandlung und Färbung der Neuroglia empfohlen: 1. Injektion des Gehirns mit 10%ig. Formalin von der Carotis aus, sobald wie möglich. — 2. Nachhärtung der zu untersuchenden Stücke in 10%ig. Formalin auf 4 Tage. — 3. Einbettung nach entsprechender Vorbehandlung in Paraffin, Schneiden, Aufkleben, Trocknen, Entparaffinieren, absol. A. absteigend bis 50%ig. A., dest. W. — 4. Beizung des aufgeklebten Schnittes in WEIGERTs Chromalaun-Kupferbeize im Brutofen bei 40° 4 Tage. — 5. Nach gründlichem Abspülen in dest. W. Über-

führung in Lsg. von Agfa-Metol-Hydrochinon, 20 ccm in 80 ccm dest. W., auf 2 bis 3 Tage bei Zimmertemp. im Dunkeln. — 6. Aufgießen des Farbstoffs (konz. wss. Viktoriablau GRÜBLER, unter langsamem Erwärmen gelöst, dann mindestens 1 Stde. bei kleiner Flamme gekocht), 24—72 Stdn., je nach Schnittdicke. — 7. Abtupfen mit feingekörntem Fließpapier und Auftropfen von 5%ig. J-KJ-Lsg., die sofort abgetrocknet werden, dabei aber einen feuchten Glanz zurücklassen muß. — 8. Differenzierung mittels Auftropfens von Anilinöl-Xylol 1 : 3, eventuell 1 : 2 unter mkr. Kontrolle, mehrfaches Abspülen in Xylol, das mehrfach zu wechseln ist, und Einbettung in möglichst säurefreien Canadabalsam. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **32**. 373—78. 29/6. [26/1.] Jena. Hirnanatom. Inst. der Psychiatr. Univ.-Klinik.) SPIEGEL.

Hellmuth Simons, *Histologische und chemische Untersuchungen über Chromoform (Methylformindichromat) als Fixationsmittel. I. Histologischer Teil und Technik.* Chromoform ist von der Fabrik Dr. K. B. SCHMITZ in Breslau hergestelltes Methylhexamethylentetramindichromat, $(C_6H_{12}N_4 \cdot CH_3)_2Cr_2O_7$, orangerote Krystallnadeln, in k. W. zu 2—3% l. Das trockene Salz wie die Lsg. sind vor Licht geschützt aufzubewahren. Für die Zwecke des pathologischen Anatomen ist es ein vollwertiger Ersatz der ORTHschen Fl., eines Gemisches aus Formol und MÜLLERscher Fl., mit dem Vorteil unbegrenzter Haltbarkeit, völliger Geruchlosigkeit u. Reizlosigkeit gegenüber der Schleimhaut. Bei einigen wichtigen Methoden erlaubt es wesentliche Vereinfachungen, so bei der Fixierung des chromaffinen Systems, der Fibrinfärbung, der BIELSCHOWSKYschen Ag-Imprägnation und der WEIGERTschen Markscheidenfärbung. Nicht verwendbar ist es nur für die Glykogenfärbung nach BIONDI-HEIDENHAIN und BEST. Für die Erkennung des feineren histologischen Baues stehen allerdings die $HgCl_2$, Chromosmiumsäure und freies Formol enthaltenden Gemische an erster Stelle. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **32**. 379—93. 29/6. [30/3.] Düsseldorf. Patholog. Inst. d. Akademie f. prakt. Medizin.) SPIEGEL.

A. Sander, *Neue und einfache titrimetrische Methode zur Bestimmung von Thiosulfat auch bei Gegenwart von Sulfit.* Die nach der Methode von BODNÁR (Ztschr. f. anal. Ch. **53**. 37; C. **1914**. I. 184) erzielten Resultate erwiesen sich bei der Nachprüfung als sehr befriedigend, jedoch hat die Methode den Nachteil, daß man bei Ggw. von Sulfit den Nd., um eine vollständige Zers. des Silberthiosulfats herbeizuführen, 1—2 Stdn. stehen lassen, u. daß man das Schwefelsilber abfiltrieren muß, ehe man zur Titration schreiten kann. Verwendet man an Stelle von Silbernitrat *Quecksilberchlorid*, so gestaltet sich die Best. einfacher u. rascher, weil die Rkk. bei Einw. von Quecksilberchlorid auf Sulfite u. Thiosulfate (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 11; C. **1916**. I. 526) momentan u. quantitativ verlaufen, und man daher die gebildete freie S. sofort titrieren kann. Da Quecksilbersulfochlorid einen rein weißen, unl. Nd. bildet, braucht es ferner nicht mehr abfiltriert zu werden. (Ztschr. f. anal. Ch. **55**. 340—42. 10/6. Chem.-techn. u. elektrochem. Inst. d. Großh. Techn. Hochschule. Darmstadt.) JUNG.

F. Pisany, *Über eine neue Bestimmungsweise des Fluors.* Thoriumnitrat fällt aus Lsgg. von Alkalifluorid, welche mit Essigsäure oder besser mit HNO_3 schwach angesäuert worden sind, einen gelatinösen, stark voluminösen, sich rasch absetzenden Nd. von Thoriumfluorid, $ThF_4 \cdot 4H_2O$. Ein großer Überschuß an Reagens ist zu vermeiden, da der Nd. in demselben etwas l. ist. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt etwa 0,01 g Fluor pro 100 ccm Lsg. Am besten überführt man den Nd. durch Glühen in ThO_2 u. bringt dieses zur Wägung. Gewisse in W. unl. Fluoride schm. man in einem Pt-Tiegel mit 5 Tln. Soda, nimmt in W. auf, neutralisiert mit Essigsäure, säuert schwach an u. fällt in der Kälte durch Thoriumnitrat. Calcium-

fluorid u. Kryolith schm. man mit 2,5 Tln. SiO_2 u. 6 Tln. Soda. Phosphorhaltige Fluoride, wie Amblygonit, schm. man mit SiO_2 u. Soda, nimmt in W. auf, neutralisiert mit HNO_3, entfernt die Phosphorsäure auf übliche Weise und fällt durch Thoriumnitrat. Fluorhaltige Silicate schm. man mit 5 Tln. Soda. Auch die Kieselfluorwasserstoffsäure wird in schwach salzsaurer Lsg. durch Thoriumnitrat selbst in Ggw. von Ce, La, Di in der Kälte vollständig gefällt. Die *Kieselfluorwasserstoffsäure* ist daher ein vorzügliches *Reagens zum Nachweis geringer Mengen von Thorium.* Kaliumfluortantalat kocht man mit Sodalsg., filtriert und fällt mit Thoriumnitrat. Die Lösung des Kaliumfluorborats wird erst nach vorherigem Kochen mit Sodalsg. gefällt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 791—93. [22/5.*].)

DÜSTERBEHN.

Th. von Fellenberg, *Bestimmung des Antimongehaltes von Gespinstfasern.* Zur qualitativen Prüfung wird die Prüfung auf Sb-Fleckbildung durch Reduktion mit Sn im HCl-Auszuge unmittelbar oder, was empfindlicher ist, im H_2S-Nd. empfohlen. Wenn in letzterem Falle bei Anwendung von 0,5 g Fasermaterial kein Fleck auftritt, so kann die Faser als nicht mit Sb gebeizt betrachtet werden. Man befeuchtet 0,5 g des Stoffes mit 1 ccm konz. HCl, versetzt mit 3 ccm W., kocht kurze Zeit, verdünnt auf 10—15 ccm, kocht auf, gießt die Fl. ab, neutralisiert sie nahezu u. sättigt sie mit H_2S, den Nd. zentrifugiert man ab, kocht ihn mit 0,5 ccm HCl (1 + 3) auf und bringt ihn mit Sn auf Pt in Rk. Tritt B. eines Fleckes ein, so bestimmt man das Sb quantitativ. Man erhitzt dazu 5 g des Stoffes mit 25 ccm konz. H_2SO_4 u. 1 g K_2SO_4 1—2 Stdn., fügt dann allmählich rauchende HNO_3 hinzu, bis die anfänglich braune Lsg. hellgelb geworden ist, und nach dem Abkühlen 20 ccm W. und erhitzt wieder, bis H_2SO_4-Dämpfe entweichen. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit NaOH (1 + 2), säuert die schwach alkal. Lsg., etwa 50 bis 60 ccm, schwach mit HCl an und sättigt die noch h. Lsg. mit H_2S. Die noch w. Lsg. trennt man durch Zentrifugieren in Reagensgläsern vom Nd., vereinigt die Rückstände und wiederholt die Fällung mit H_2S u. Zentrifugieren des Nd. Ggw. von Sn u. Pb neben Sb im Nd. stören nicht, wohl aber Cu, das bei der weiteren Behandlung reduziert werden und Sb vortäuschen würde. Wenn deshalb der Nd. dunkel gefärbt ist, so schüttelt man ihn 1—2 Minuten lang mit frischem $(NH_4)_2S$, zentrifugiert, gießt die Fl. ab und neutralisiert sie vorsichtig mit HCl. Ist Sb zugegen, so zieht man den dunkeln Nd. noch einmal mit $(NH_4)_2S$ aus; die Sb-Ndd. werden vereinigt, abzentrifugiert u. mit HJ (etwa 0,1 g) versetzt. Dann fügt man die dem dreifachen Raumteile des Nd. entsprechende Menge rauchende HCl hinzu und erhitzt etwa 1 Min. bis fast zum Sieden. Nach erfolgter Reduktion fügt man etwas Stärkelsg. u. $^1/_{50}$-n. Na-Thiosulfatlsg. bis zur Entfärbung zu, dann 5—10 ccm 10%ig. Lsg. von Seignettesalz, neutralisiert mit 10%ig. NaOH (Phenolphthalein) und säuert mit HCl dann wieder an. Die nun 50—70 ccm betragende Fl. versetzt man dann mit 10—15 ccm 2%ig. $NaHCO_3$-Lsg. und titriert mit $^1/_{50}$-n. Jodlsg. bis zur Blaufärbung. 1 ccm $^1/_{50}$-n. Jodlsg. = 1,202 mg Sb. Von nach diesem Verf. untersuchten, verschieden gefärbten 20 Proben Kunstseide waren 6 Sb-haltig, von 12 Proben Baumwollgarn und 20 Proben Tuch je 2. Die gefundenen Mengen Sb schwankten zwischen 0,047 und 0,311%, oder, wenn von den 4 Proben bedruckten Baumwolltuches, bei denen wohl nur einzelne Teile gebeizt sind (bei 2 Proben wurden 0,047 u. 0,121% Sb gefunden), abgesehen wird, zwischen 0,130 u. 0,311%. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **7**. 288—95. Lab. d. schweiz. Gesundheitsamtes. [Vorstand: F. SCHAFFER].)

RÜHLE.

Alex. H. Bennett, *Die Bestimmung von Kalium in Gegenwart anderer Stoffe.* Vf. benutzt das Perchloratverfahren (vergl. DAVIS, Journ. Agric. Science **5**. 52 und THIN und CUMMING, Journ. Chem. Soc. London **107**. 361; C. **1915**. I. 1386).

nach Abscheidung des K als K-Co-Nitrit. Zur Herstellung des Co-Reagenses löst man 50 g Co-Nitrat und 300 g $NaNO_2$ in W., säuert mit 25 ccm Eg. an u. verd. zum Liter. Nach 24 Stunden wird die Lsg. filtriert; sie ist dann fertig zum Gebrauche. Die Genauigkeit der Best. hängt von der Konzentration des Reagenses in der zu fällenden Lsg. ab; man verwendet 30 ccm des Reagenses auf je 50 ccm der zu untersuchenden Lsg., deren Gehalt an K zweckmäßig 0,1—0,2 g beträgt. Nach einigen Stunden saugt man vom Nd. ab, wäscht mit W., dem man etwas des Reagenses zugefügt hat, löst den Nd. in h. verd. HCl, dampft zur Trockne, löst in etwas h. W., fügt 3—6 ccm Perchlorsäure zu u. dampft erneut zur Trockne. Der Nd. wird in üblicher Weise mit 98%ig. A. (25 ccm) behandelt, auf einem GOOCHschen Tiegel gesammelt, gewaschen, bei 100° getrocknet u. gewogen. Das Verf. ist mit Erfolg zur Best. von K auch in Ggw. größerer Mengen anderer Stoffe, mit Ausnahme von NH_4, zu benutzen. (The Analyst **41**. 165—68. Juni. [5/4.*].)

RÜHLE.

Alin Popesco, *Über den Nachweis der Eisenoxydulsalze in den Körperflüssigkeiten mit Hilfe des Phosphorwolframsäurereagenses.* Nach den Unterss. des Vfs. ist das von RICHAUT u. BIDOT (Journ. Pharm. et Chim. [6] **29**. 230; C. **1909**. I. 1196) aufgefundene Phosphorwolframsäurereagens keineswegs ein für Ferrosalze spezifisches. Die genannte Rk. wird auch von anderen oxydierbaren Substanzen, und zwar anorganischen wie organischen gegeben. So reagieren gleichfalls positiv mit dem Reagens: Zinnchlorür, Natriumhyposulfit, Schwefelammonium, die Alkalisulfide, Harnsäure, Resorcin, Phloroglucin, Ninhydrin, Tannin etc. (Buletinul de Chimie **18**. 3—6. April—Juni. Bukarest. Lab. des Krankenhauses Brancovan.)

DÜSTERBEHN.

Ernst Murmann, *Eine Abänderung der gewichtsanalytischen Bestimmung des Chlors und Silbers.* Der Vf. schlägt vor, bei der *Best. von Cl und Ag* alles *Silber* durch Zusatz von aschefreier, aufgeschwemmter Papiermasse vor oder nach der Fällung zu *reduzieren*. Es hinterbleibt nach Verbrennen des Filters samt Nd. schwammiges, metallisches Silber, das leicht auf seine Reinheit geprüft werden kann und sich als frei von Chlorsilber erwiesen hat. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **19**. 115. 1/6. Pilsen.)

JUNG.

N. Welwart, *Zur Zinnbestimmung in Zinnaschen.* Die nachstehend beschriebene Methode ist für *Zinn-* u. *Weißmetallaschen*, für *Zinnschlamm*, *Schlacken*, *Zinnerze* u. *Zinnhärtlinge* allgemein anwendbar. 3—10 g der Durchnittsprobe werden mit 30—100 ccm HNO_3 (D. 1,2) gekocht, bis die B. nitroser Dämpfe beendigt ist; man verd. mit der 3—4-fachen Menge sd. h. W., läßt noch einige Zeit kochen und filtriert, wäscht mit HNO_3-haltigem W., dann mit h. W., trocknet den Nd. u. verbrennt Filter und Nd. gesondert, glüht und wägt den Nd. Diese rohe Zinnsäure wird mehlfein verrieben und ungefähr 0,3 g mit der mehrfachen Gewichtsmenge Soda-Schwefel (2 : 1) aufgeschlossen. Die Schmelze wird mit HCl (1 : 1) so lange gekocht, bis der Geruch nach H_2S verschwunden ist. Zu der h. Lsg. gibt man 25 ccm konz. HCl und etwa 2 g chemisch reines Antimonpulver und erhält etwa $^1/_2$ Stde. im CO_2-Strom im Kochen, läßt dann im CO_2-Strom erkalten und titriert das Zinnchlorür nach Zusatz von Stärkelsg. mit einer $^1/_{10}$-n. Jod-Jodkaliumlsg. oder mit einer etwa $^1/_{10}$-n. Kaliumbijodatlsg. Beigemengte Metalloxyde haben auf das Resultat keinen Einfluß. Bei reichlich Eisenoxyd enthaltenden Aschen wird die Soda-Schwefelschmelze mit h. W. ausgelaugt und das stark salzsaure Filtrat mit Antimon im CO_2-Strom reduziert. Bei der Reduktion mit Antimon darf Zinnchlorür nicht mit Eisenchlorid bestimmt werden, weil Antimonpulver bei Luftzutritt in stark salzsaurer Eisenchloridlsg. l. ist. Der Titer der Jod-Jodkaliumlsg. muß unbedingt empirisch mit chemisch reinem Zinn eingestellt werden. (Chem.-

Ztg. **40**. 458—59. 24/5. Öffentl. chem.-techn. Lab. von Ing.-Chem. Welwart. Wien 9.) Jung.

J. D. Filippo und **W. Adriani**, *Umsetzungen beim Veraschen von kochsalzhaltigen Nahrungsmitteln; eine Reaktion zwischen Kohlenstoff und Kochsalz* (vgl. Chemisch Weekblad **12**. 570; C. **1915**. II. 559). Die Tatsache, daß beim Veraschen von NaCl-haltigen Nahrungsmitteln Chlorverluste entstehen, wird durch die Ggw. von sauren Phosphaten nicht befriedigend erklärt. Die Erklärung ist in einer Reduktion von NaCl durch C u. C-Verbb. als Primärreaktion zu suchen. (Chemisch Weekblad **13**. 405—10. 8/4. s'Grevenhage.) Schönfeld.

M. Rakusin, E. Braudo und **G. Pekarski**, *Über die Empfindlichkeitsgrenzen der Farbenreaktionen auf Eiweißstoffe und peptonisierende Fermente.* Die Farbenreaktionen auf Proteine liefern nur *Eialbumin* und *Albumose* (Pepton). Das Verhalten der übrigen Proteine und Fermente gegen Eiweißrkk. ergibt sich aus der nachstehenden Tabelle. Die Empfindlichkeitsgrenze wurde folgendermaßen festgestellt: Eine abgewogene Menge der Substanz wurde (in W., mit Ausnahme von Elastin) gel. (1%ig. Lsg.) u. so lange verd., bis keine Rk. mehr wahrzunehmen war.

	Biuretrk.	Millonsche Rk.	Liebermannsche Rk.	Rk. von Adamkiewicz	Xanthoproteinrk.	Molischsche Rk.	Rk. von Pettenkofer	Rk. von Ostromyslenski*)
1. *Albumin* (Eiereiweiß)	1 : 110	1 : 13 560	1 : 840	1 : 1690	1 : 6780	1 : 920	1 : 830	1 : 370
2. *Pepton* (aus Albumin)	1 : 800	1 : 800	1 : 1600	1 : 6400	1 : 800	1 : 1190	1 : 1190	7 : 2380
3. *α-Glutin*	1 : 3200	—	—	—	—	1 : 1030	—	1 : 1030
4. *β Glutin*	1 : 1640	—	—	—	—	1 : 4000	—	1 : 350
5. *Chondrin* . . .	1 : 4060	—	—	—	1 : 1010	1 : 1720	—	1 : 200
6. *Elastin*	1 : 1000	—	—	—	—	1 : 7240	—	—
7. *Casein*	1 : 1330	1 : 660	—	1 : 2660	1 : 2660	1 : 590	1 : 2380	1 : 1230
8. *Nucleinsäure* .	—	—	—	—	—	1 : 730	—	1 : 730
9. *Nuclein* (Emulsion)	—	—	—	—	—	gibt die Rk.	—	—
10. *Agar-Agar* . . .	—	—	—	—	—	1 : 9700	1 : 3120	—
11. *Gluten*	1 : 1660	—	—	1 : 6600	1 : 6600	1 : 14 000	1 : 1120	—
12. *Pepsin*	—	—	—	—	—	1 : 1850	—	—
13. *Trypsin*	1 : 930	—	—	—	1 : 460	1 : 6250	—	—
14. *Diastase*	1 : 1690	—	—	—	1 : 840	1 : 6660	—	1 : 750
15. *Pankreatin* . . .	1 : 100	—	—	—	—	1 : 13 300	—	1 : 400

*) Rk. mit Pikraminsäure, vgl. Ostromysslenski, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 317; C. **1916**. I. 682.

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 2051—56. 16/1. Chem. Lab. der „Masut"-Gesellschaft. St. Petersburg.) Schönfeld.

Säuregrade *der beim Kochen erhaltenen Brühe von Teigwaren.* Nach dem „Schweizerischen Lebensmittelbuche", 3. Auflage, Abschnitt „Teigwaren", sind 25 g davon in 500 ccm sd. W. mit 3 g NaCl weichzukochen. Die Brühe ist auf Geruch, Geschmack und Säuregrad zu prüfen. Über die Höhe des letzteren liegen bis jetzt keine Angaben vor. Bei einer Kochdauer von 6 Min. erhält man etwa 400 ccm Brühe, bei längerer Kochdauer (10 Min.) wird die Brühe auf 400 ccm er-

gänzt. Es werden 100 ccm Brühe mit $^1/_{10}$-n. Lauge (Phenolphthalein) titriert; Säuregrade sind die auf 100 g Teigware verbrauchten ccm n. Lauge. Bei 15 Proben Teigwaren schwankte der Säuregrad der Brühen zwischen 0,9 u. 2,8. Bei nochmaligem Abkochen wurden noch Säuregrade der Brühe von 0,2—1,6 erhalten, die Kochdauer spielt dabei also eine wesentliche Rolle. Der Säuregrad der Brühe ist für die Beurteilung des Alters der Teigware nicht ohne Wert, indes wird der gesamte Säuregrad (vgl. Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **7**. 163), der bei diesen 15 Proben zwischen 4,1 u. 10,0 lag, wohl zuverlässigere Anhaltspunkte dafür bieten. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **7**. 295—96. Lab. d. schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstand: F. SCHAFFER].) RÜHLE.

Hans Kreis, *Zur Bestimmung des Fettes im Kakao.* (Vgl. BORDAS und TOUPLAIN, Ann. des Falsifications **1**. 12; C. **1909**. II. 755.) Um einerseits auch das in den nicht zertrümmerten Zellen enthaltene Fett, welches sich durch einfache Extraktion nicht gewinnen läßt, zu erhalten, andererseits ein Mitausziehen von Theobromin durch allzu große Äthermengen zu vermeiden, verfährt Vf. wie folgt. 1 g Kakao wird mit 20 ccm 1,5%ig. HCl in einem BONDZINSKIschen Rohr aufgekocht und während 15 Minuten über freiem Feuer in gelindem Sieden erhalten. Durch Zusatz von etwas Bimssteinpulver verhindert man ein ev. Stoßen. Man kühlt auf etwa 30° ab, schüttelt während 5 Minuten mit Ä. u. zentrifugiert während 15 Minuten bei mindestens 1000 Touren. Es bildet sich dabei im Rohr ein dichter Pfropf von entfetteter Kakaomasse, dessen Oberfläche die scharfe Grenze zwischen der Ätherfettlsg. und der S. bildet. Nach dem Ablesen des Volumens der Ätherfettlsg. werden 25 ccm derselben abpipettiert, die man in einer flachen Nickelschale bei gelinder Wärme verdampft, worauf der Rückstand noch 10 Minuten im Soxhlettrockenschrank erhitzt wird. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **54**. 333—35. 22/6.) DÜSTERBEHN.

T. F. Hanausek, *Über den Nachweis der Kakaoschalen im Kakaopulver.* (Vgl. A. BEYTHIEN u. F. PANNWITZ, S. 111.) Die Prüfungsmethode von GROSSE-BOHLE gibt nach Beobachtungen von CZADEK keine positiven Resultate. — Bezüglich der Zurichtung des Präparates für den Nachweis der Schleimzellen bemerkt Vf. folgendes. Wenn die Probe des entfetteten Kakaopulvers auf dem Objektträger in W. sorgfältig zu einer homogenen, ebenen Fläche ausgebreitet ist, lege man das Deckglas auf u. füge, falls die Fl. gänzlich von der Probe aufgesaugt wurde, nach Bedarf am Rande des Deckglases noch einen Tropfen W. hinzu. Dadurch ist die Gefahr, daß beim Erwärmen das Präparat zu stark austrocknet, so ziemlich geschwunden. — Es läßt sich bei aller Sorgfalt nicht vermeiden, daß in dem Pulverbrei eine Lücke bleibt, welche die Ggw. von Schleimzellen vortäuschen kann. Um sicher zu sein, drücke man, während man das Präparat bei etwa 100-facher Vergrößerung betrachtet, die Stelle mit der Nadel mehrmals leicht nieder. Ist die farblose Stelle eine präparatfreie Lücke, so wird sie sich hierbei verziehen, bezw. von dem Detritus ausgefüllt werden, während beim Vorliegen eines Schleimpartikelchens dieses sich beim Niederdrücken des Deckglases verbreitert, um beim Nachlassen des Druckes wieder die frühere Form anzunehmen. — Bei sehr fein gemahlenem Pulver beweist die Ggw. von mindestens 15 kleinen Schleimpartikelchen das Vorliegen einer Verfälschung. (Apoth.-Ztg. **31**. 323—24. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Keller, *Zur Fettbestimmung im Kakao.* I. Zur Fettbest. nach SOXHLET. (Vgl. KOOPER, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **30**. 46; C. **1916**. I. 490.) Nach den Beobachtungen des Vfs. beschleunigt das Verreiben des Kakao-, bezw. Schokoladenpulvers mit Sand die Fettextraktion nicht, der Sandzusatz ist also unnötig und sogar nachteilig, weil er die weitere Verwendung des Extraktionsrück-

standes unmöglich macht. Ein 16-stündiges Behandeln des Kakaopulvers mit Ä. genügt auch ohne Sandzusatz zur völligen Extraktion des Fettes. Entgegen den Angaben FARNSTEINERs reicht eine fünfstündige Extraktion nicht aus. Bei längerer als 16-stündiger Behandlung mit Ä. tritt eine wesentliche, bei gewöhnlichen Analysen ins Gewicht fallende Erhöhung der Fettmenge nicht ein. Das Pulver darf in die Hülse nicht fest eingedrückt werden. — Die auch vom Vf. beobachteten weißen Ausscheidungen, die sich meist als krystallinischer Belag am Boden u. an den Wandungen des Extraktionskölbchens ansetzen, haften nach dem Trocknen des Ätherextraktes dem Glase so fest an, daß das Fett mit wenig Ä. herausgespült und als Reinfett zur Wägung gebracht werden kann. Bei gewöhnlichen Analysen können diese Ausscheidungen unberücksichtigt bleiben. Sie bestehen übrigens nicht aus reinem Theobromin, sondern enthalten offenbar noch eine zweite Base, da das Au-Salz nicht den F. des Theobrominsalzes u. einen niedrigeren Au-Gehalt als dieses zeigte.

Es läßt sich in sehr einfacher Weise schätzen, ob ein Kakaopulver sehr stark entölt ist. Schüttelt man nämlich das Pulver mit etwa der fünffachen Menge Ä. kräftig durch, so setzt es sich bei einem Fettgehalt bis zu etwa 15% rasch ab, während bei fettreichem Kakao auch nach tagelangem Stehen die Fl. sich nicht klärt, sondern mehr oder weniger trübe bleibt.

II. Vergleichende Fettbestst. nach verschiedenen Methoden. Angewandt wurden die Verff. von A. KIRSCHNER, A. KREUTZ u. P. WELMANNS unter Zugrundelegung der nach dem SOXHLETschen Verf. bei 24-stündiger Extraktion für Reinfett erhaltenen Werte. Die Methode von WELMANNS erwies sich nicht als zuverlässig. Das Verf. von KIRSCHNER gibt bei fettärmeren Kakaos mit dem nach SOXHLET gefundenen Reinfett gut übereinstimmende, bei mehr als 20% Fett enthaltenden Kakaos dagegen etwas zu niedrige Werte. Das Verf. von KREUTZ liefert gute Resultate, vorausgesetzt, daß das Pulver mit dem geschmolzenen Chloralkoholat ganz gleichmäßig verrührt wird. (Apoth.-Ztg. **31**. 330. 8/7.) DÜSTERB.

A. Voigt, *Die Bewertung von Getreide, Ölsaaten und Drogen im Großhandel.* Es wird ein allgemeines Bild der Grundlagen gegeben, auf denen sich die Getreidebewertung in Deutschland entwickelt hat, unter besonderer Berücksichtigung der Probenahme und Analyse. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **26**. 208—21. [11/5.*] Hamburg.) DÜSTERBEHN.

J. Amann, *Die Bestimmung der Polypeptide und Aminosäuren im Blut.* Eine für klinische Zwecke brauchbare Methode läßt sich aus der colorimetrischen Best. der Ninhydrinrk. ableiten. Man bringt 1 ccm des frischen, zentrifugierten Blutserums in einen geeigneten Dialysator, welcher auf seine Undurchlässigkeit gegenüber Eiweiß und seine gute Durchlässigkeit Polypeptiden gegenüber geprüft worden ist, gibt einige Tropfen Toluol hinzu und dialysiert etwa 16 Stdn. bei 37° gegen 10 ccm sterilisiertes, mit Toluol gesättigtes W. 5 ccm des Dialysats versetzt man mit 0,2 ccm 1%ig. Ninhydrinlsg., verdünnt andererseits 1 ccm der durch Hydrolyse von Casein mit 25%ig. H_2SO_4 erhaltenen, 10 mg N pro 100 ccm enthaltenden Typlsg. mit 4 ccm mit Toluol gesättigtem W., gibt 0,2 ccm Ninhydrinlsg. hinzu, hängt beide Röhrchen für 20 Min. in ein sd. Wasserbad, kühlt ab und vergleicht die Stärke der Färbungen in einem Chromometer. Bei gleicher Intensität der Färbung steht die Konzentration an Amino-N im umgekehrten Verhältnis zur Höhe der Schicht. An Stelle der oben erwähnten Typlsgg. können auch Lsgg. eines Farbstoffgemisches von Methylviolett, Methylenblau und Anilinbraun dienen. Auch kann man den Chromometer entbehren, wenn eine annähernde Genauigkeit, etwa

von 10 zu 10 mg N pro 100 ccm, genügt. (Rev. méd. Suisse romande; Schweiz. Apoth.-Ztg. **54**. 309—13. 8/6. Lausanne.) DÜSTERBEHN.

W. Arnold, *Nachprüfung des L. W. Winklerschen Bromaddierungsverfahrens.* (Vgl. WEISER u. DONÁTH, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **28**. 65; C. **1914**. II. 849.) Das Verf. ist der technischen Ausführung nach ein Bromaddierungsverf., bei der Berechnung erhält man aber unmittelbar Jodzahlen. Die Ausführung des Verf., die einfacher als die der bisher gebräuchlichen Verf. ist, wird gegeben und die Versuchsbedingungen erörtert. Die Genauigkeit des Verf. liegt innerhalb der Grenzen, die auch bei dem HÜBLschen beobachtet wurden. Die Vorzüge des WINKLERschen Verf. sollten zu vielseitiger Nachprüfung veranlassen; die Werte, die Vf. mit diesem Verf. erhalten hat, stimmen etwa mit den nach dem HÜBLschen Verf. erhaltenen Werten überein, während die nach dem WIJSschen Verf. erhaltenen Werte durchweg höher, vereinzelt sogar ganz erheblich höher ausgefallen sind. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 382—87. 15/6. [13/5.] München. Lab. d. Kgl. Unters.-Anstalt.) RÜHLE.

W. Arnold, *Über das Bömersche Schmelzpunktdifferenzverfahren.* Die mit diesem Verf. angestellten Unterss. stehen sowohl mit den BÖMERschen Angaben (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **26**. 559; C. **1914**. I. 299) als auch mit den Veröffentlichungen von anderer Seite hierüber im Einklang. Bei Unters. von 45 Schweinefetten wurden für den Ausdruck ($Sg + 2d$) die Werte 73,15—76,2 ermittelt; die Glyceridschmelzpunkte (2 Krystallisationen) lagen stets zwischen 61 und 65°. Bei 20 Rinderfetten lag ($Sg + 2d$) zwischen 63,2 u. 67; um hier Glyceride mit F. über 61° zu erhalten, waren stets mehr als 2 Krystallisationen erforderlich. Bei 12 selbst hergestellten Mischungen von Talg mit Schweinefett waren 10% Talg mit einer Ausnahme ($Sg + 2d = 71{,}5$) stets sicher nachweisbar. Der Ausbau des BÖMERschen Verf. in quantitativer Richtung ist erstrebenswert (vgl. AMBERGER, S. 351). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 377—81. 15/6. [13/5.] München. Lab. d. Kgl. Unters.-Anst.) RÜHLE.

F. Schaffer und **E. Gury**, *Über den Nachweis von Eiern in den Teigwaren.* Die bisher hierfür gebräuchlichen Verff. liefern nicht immer ganz zuverlässige Ergebnisse. Vff. begründen ihr Verf. auf der Tatsache, daß wss. Auszüge aus Wasserware alkal. $CuSO_4$-Lsg. bereits bei Zimmertemp., schneller bei 50° infolge eines Gehaltes an reduzierenden Stoffen (Dextrose) reduzieren, Auszüge aus Eierteigwaren dagegen nicht oder nur in viel schwächerem Maße infolge einer von dem Eieralbumin ausgeübten hemmenden Wrkg. Dem Gluten u. den Albuminaten der Milch kommt diese Wrkg. nicht, den Bestandteilen des Eigelbes nur in viel schwächerem Maße zu. Man verfährt derart, daß man 5 g der feingemahlenen Teigware mit 50 ccm W. bei Zimmertemp. 2 Stdn. unter öfterem Schütteln auszieht, filtriert und 10 ccm des Filtrates im Reagensglase mit 1 ccm n. NaOH u. 2 ccm 1%ig. $CuSO_4$-Lsg. versetzt u. mischt. Dann erwärmt man in W. von genau 50° u. beobachtet, am besten in durchfallendem Licht, wenn die blaue Farbe der Fl. verschwunden ist. Während dies bei Wasserware bei einer Versuchsreihe in 21—23 Minuten eintrat, war dies bei Eierteigware mit 3 Eiern (150 g Einhalt auf 1 kg Grieß) in 49—54, bei solchen mit 3 Eigelb auf 1 kg Grieß in 31—36 Minuten der Fall. Das Alter der Teigwaren scheint keinen wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis zu haben, die künstliche Färbung kann es unter Umständen beeinflussen. (Mitt. Lebensmitteluntersuch. u. Hyg. **7**. 217—22. Lab. d. schweiz. Gesundheitsamtes.) RÜHLE.

D. Schenk, *Die Bestimmung der flüchtigen Säure des Weines im alkoholischen Destillat.* In Übereinstimmung mit den Angaben von W. HARTMANN (Ztschr. f.

Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 10; C. **1916**. I. 586) erhält man ganz brauchbare Werte, wenn man 50 ccm Wein mit 25 ccm W. oder 100 ccm Wein mit 50 ccm W. verdünnt, vom Gemisch etwa 50, bezw. 100 ccm abdestilliert, bis zur Marke mit W. auffüllt und nach der Best. der D. in 50 ccm des Destillats die flüchtige S. mit $^1/_{10}$-n. Lauge titriert. Die verbrauchten ccm Lauge mit 0,024 multipliziert, geben den Gehalt an flüchtiger S. an. (Apoth.-Ztg. **31**. 298. 24/6.) DÜSTERB.

Hans Kreis, *Zum Nachweis künstlicher Farbstoffe im Wein.* Es ist bekannt, daß besonders bei neuen, dunklen Rotweinen, namentlich wenn die Färbeprobe in der fünffachen Verdünnung ausgeführt wird, Färbungen der Wolle erhalten werden können, die auch nach dem Auskochen mit W. so intensiv sind, daß man versucht ist, an künstliche Färbung zu denken. Seltener wird dies eintreten, wenn man die Probe mit zehnfach verd. Wein ausführt. Für solche zweifelhafte Fälle empfiehlt Vf., die gefärbte Wolle nach dem Ausziehen mit W. mit 1%ig. NH_3 während 30 Min. auf dem Wasserbade zu erhitzen, wodurch der Weinfarbstoff zerstört wird, während Teerfarbstoffe, wenigstens zum Teil, in Lsg. gehen. Die ammoniakal. Lsg. wird dann mit verd. H_2SO_4 oder mit $KHSO_4$ angesäuert, worauf man ein neues Stück Wolle hineingibt und wieder ca. 10 Min. kocht. Bei Ggw. von Teerfarbstoffen erhält man eine deutliche Färbung der Wolle, während bei Naturweinen die Wolle völlig ungefärbt bleibt. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **54**. 349 bis 350. 29/6.) DÜSTERBEHN.

J. M. Kolthoff, *Über Harnuntersuchung.* Bemerkungen über die Best. der Acidität und der Oxydationszahl des Harns. Zwecks colorimetrischer Best. der H-Ionenkonzentration im unverd. Harn empfiehlt Vf., die Standardflüssigkeit mit einer Lsg. von Methylorange (1 : 1000) zu färben. p-Nitrophenol ist als Indicator nicht verwendungsfähig. Bei $p_H > 5{,}5$ verwende man Methylrot, bei $p_H < 5{,}5$ Azolithmin als Indicator (vgl. HENDERSON, Biochem. Ztschr. **24**. 40; C. **1910**. I. 1270). 10 ccm Harn und 10 ccm der Vergleichsflüssigkeit werden mit 5 Tropfen Methylrot- oder Azolithminlsg. versetzt und die Farben gegen einen weißen Untergrund verglichen. — Best. der Titrieracidität. Vf. hat die Methoden von NAEGELI und MORITZ nachgeprüft. Die Ergebnisse sind im Original nachzulesen. — Zwecks Best. der Oxydierbarkeit werden 10 ccm des 10 mal verd. Harns mit 20 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ und 10 ccm 4-n. NaOH 24 Stdn. stehen gelassen; Zusatz von KJ-Lsg., 20 ccm 4-n. H_2SO_4, Titration mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat. (Pharmaceutisch Weekblad **53**. 396—405. 15/4. Utrecht. Pharm. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

E. König, *Über Farben und Farbenbestimmung.* (Vgl. KRAIS, Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 129; C. **1916**. I. 999.) Der Vf. erörtert den Begriff der additiven und subtraktiven Farbenmischung u. die Unmöglichkeit einer *absoluten Farbenbest.* wegen der subjektiven Farbempfindung des menschlichen Auges. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 247—48. 27/6. [12/5.] Sindlingen a/M.) JUNG.

J. W. de Waal, *Hydrastinbestimmung in Rhizoma hydrastis.* 3 g der gepulverten Wurzeln werden mit 60 ccm Ä. und 2,5 ccm NH_3 $1^1/_2$ Stdn. geschüttelt; nach Zugabe von 2,5—3 ccm W. wird nochmals kräftig geschüttelt; die äth. Lsg. wird mit 10 ccm 1%ig. HCl und noch 3 mal mit je 5 ccm HCl ausgeschüttelt. Die HCl-Lsg. der Alkaloide wird nochmals mit 25 ccm Ä. und 5 ccm NH_3 geschüttelt; Zugabe von 25 ccm PAe. (40—60°), 5 g Traganth; Schütteln; 40 ccm der äth. Lsg. werden mit 5 ccm PAe. (50—70°) versetzt; 37 ccm werden abdestilliert und 12 Stdn. stehen gelassen; Abgießen des PAe. von den Krystallen, Trocknen

und Wägen. Durch Multiplikation mit 52,5/40 erhält man die Hydrastinmenge aus 2,5 g Grundsubstanz. (Pharmazeutisch Weekblad **52**. 1423—28. 25/9. 1915.) SCHÖNFELD.

A. Neißer, *Zur Gonokokkendiagnostik durch Cutisreaktion.* Vf. empfiehlt, um in zweifelhaften Fällen Sicherheit über den Charakter fraglicher Diplokokken zu erlangen, mittels einer aus der Kokkenkultur hergestellten Vaccine, Cutisreaktionsversuche anzustellen. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 765—66. 10/7. Breslau.) BORINSKI.

Technische Chemie.

A. Ernst, *Auskleidung eiserner Gefäße.* Abhandlung über Auskleidungen eiserner Gefäße mit Blei, Kupfer, Aluminium, Nickel u. anderen Materialien, wie Gummi und Steinzeug, sowie über Schutzanstriche. (Chem. Apparatur **3**. 93—94. 10/5.) JUNG.

L. Zamkow, *Über die Verwendung von Chlorgas zur Sterilisation von Wasser und Abwasser.* Der Vf. teilt mit, daß in Amerika *Chlorgas* zur *Sterilisation* von *Wasser* u. *Abwasser* seit mehreren Jahren mit bestem Erfolg verwendet wird, und beschreibt die hierzu nötige, sehr einfache Apparatur. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 178—80. 25/4. [30/3.] Berlin-Charlottenburg.) JUNG.

H. Noll, *Zur Frage der Versalzung der Flüsse durch die Endlaugen der Kaliindustrie.* Der Vf. bespricht die kürzlich erschienene Broschüre: „Die Abwässer aus der Kaliindustrie" von J. H. VOGEL, unter Betonung seines Standpunktes in der Abwässerfrage. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 237—39. 20/6. [22/4.] Staatl. Hyg. Inst. Hamburg.) JUNG.

Martin Strell, *Vorrichtung zur Abheberung geklärter Flüssigkeiten aus beliebigen Flüssigkeitsschichten.* (*Auch als Sedimentierapparat verwendbar.*) Es wird eine *Vorrichtung* beschrieben, die es ermöglicht, nach beliebiger Klärdauer Wasserproben in bestimmter, leicht einstellbarer Entfernung von der Oberfläche oder vom Bodensatz zu entnehmen. Als Klär-, resp. Sedimentiergefäß dient eine gewöhnliche Abklärflasche mit einem unteren Konus, durch den ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr eingeführt wird, dessen horizontaler Schenkel bis genau zur Mitte der Flasche reicht, u. dessen vertikaler Schenkel etwa 1—2 cm unterhalb der Wasseroberfläche bei aufgefüllter Flasche mündet. Das Rohr wird im Konus durch einen Gummistopfen festgehalten, und das vorstehende Ende ist mit Gummischlauch und Quetschhahn versehen. Über das Glasrohr wird durch den Flaschenhals ein zweites, etwa doppelt so weites Rohr gestülpt, dessen obere Öffnung durch einen Gummistopfen verschlossen werden kann. Kurz vor der Probenahme wird das weitere Glasrohr über das engere gestülpt u. bis zu einer beliebigen Marke in die Fl. eingetaucht. Nach Öffnung des unteren Ablaufs tritt zunächst die im engen Rohr, sowie die zwischen beiden Rohren befindliche Fl. aus. Nun wird das weitere Rohr mit Gummistopfen oben verschlossen. Die Fl. bleibt nun stets im Rohrsystem auf gleicher Höhe, während die Fl. in der Flasche selbst sich mehr und mehr senkt. Die Fl. kann so bis nahe zum unteren Ende des weiten Rohres abgezogen werden, ohne daß irgendwelche Störungen auftreten. Die Herst. einer derartigen Hebervorrichtung hat die Firma F. und M. LAUTENSCHLÄGER in München, Pettenkoferstr. 10, übernommen. (Chem. Apparatur **3**. 110—11. 10/6.) JUNG.

H. Winkelmann, *Die Verwendung von überhitztem Wasser als Wärmeübertragungsmittel.* Beschreibung und Abbildung einer Anlage mit Beheizung durch

überhitztes W. u. Erörterung der Vorteile einer solchen Beheizung. (Chem. Apparatur **3**. 118—20. 25/6.) JUNG.

E. J. Bevan und **W. Bacon**, *Die Herstellung von Filtrierpapier für chemische Zwecke.* Vff. besprechen die Anforderungen, die in physikalischer und chemischer Beziehung an solches Filtrierpapier zu stellen sind, unter Bezugnahme auf das von SCHLEICHER & SCHÜLL gelieferte Papier Nr. 595. (The Analyst **41**. 159—65. Juni. [1/3.*].) RÜHLE.

Henry Le Chatelier, *Über die Entglasung von Krystallglas.* Bei einer durch die Kriegswirren verursachten Fabrikationsunterbrechung wurde ein Fall von *Entglasung* beobachtet, indem sich aus dem Schmelzfluß einer bestimmten *Krystallglassorte* („quinquet") bei einer Temp. von etwa 800° Kieselsäure in Form von Tridymitkrystallen ausschied. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 853—55. [5/6.].) BUGGE.

J. R. Cain, **E. Schramm** und **H. E. Cleaves**, *Herstellung von Reineisen und Eisen-Kohlenstoff-Legierungen.* Beschreibung von Methoden u. Apparaten zur Herst. möglichst reiner Proben von Fe u. der verschiedensten Fe-C-Legierungen im Laboratorium zu Untersuchungszwecken. Beigegeben ist eine Anleitung zur Herst. der benötigten Schmelztiegel, sowie eine Angabe der möglichen Verunreinigungen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 217—24. März. [24/1.] Washington, D. C. Bureau of Standards.) GRIMME.

E. H. Schulz, *Neuere Erfahrungen über Wege zur Veredelung des Zinks.* (Vortrag auf der Hauptvers. der Ges. deutscher Metallhütten- u. Bergleute, 5/7. 1915, Berlin.) Zusammenfassende Darst. über die Wrkg. von Zusätzen (Fe, Sn, Al, Cu), bezw. mechanischer Durcharbeitung (Pressen, Walzen zwischen 90 u. 150°) auf die mechanischen Eigenschaften des Zinks. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie" **13**. 279—89. 22/6.) GROSCHUFF.

D. M. Buck und **J. O. Handy**, *Untersuchung über den Korrosionswiderstand von Kupferstahl.* Fortsetzung der Arbeiten BUCKS (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 447; C. **1913**. II. 723) mit der Schlußfolgerung, daß ein gewisser Cu-Gehalt den Widerstand von Eisen und Stahl gegen atmosphärische Korrosion vergrößert. Der Einfluß macht sich schon bei 0,03% Cu geltend, sein Optimum liegt bei 0,05%, doch empfiehlt sich bei Handelsprodd. ein Zusatz von 0,25% Cu. Schwefel u. seine Oxyde beschleunigen die Korrosion. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 209—16. März. [22/1.] Pittsburgh.) GRIMME.

F. Schönfeld und **H. Krumhaar**, *Die Monohexosen bei der Gärung (besonders im Hinblick auf das Zumaischen von Stärke und Rohrzucker zur Herstellung obergäriger Biere).* Die unter Mitwirkung von **C. Goslich** ausgeführten Verss. ergaben folgendes: Beim Zumaischen von Stärkezucker ist Dextrose am Ende der Gärung dann noch vorhanden, wenn nicht so viel Zuckeranteile insgesamt vergoren sind, als der Dextrosegehalt der Anstellwürze beträgt. Es hängt von der Art und Rasse der Hefe und von der Menge der zugesetzten Dextrose (bezw. Rohrzucker) ab, ob und in welchem Umfange Dextrose im vergorenen Bottichbier vorhanden sein kann bei gleichzeitiger Ggw. von Maltose. Obergärige Hefen greifen Dextrose nicht so stark an als untergärige. Beträgt der Dextrosegehalt der Würze nicht mehr als 25—30%, dann wird er selbst durch obergärige Hefe schwächster Gärkraft bei der Hauptgärung fast restlos vergoren. Untergärige Hefen von schwacher Gärkraft bringen Dextrose dann noch zur vollständigen Vergärung auf dem Bottich, wenn sie nicht mehr als 35—40% des Gesamtgehaltes der Würze ausmacht. Steht einer

Hefe genügend Dextrose zur Verfügung, so wird Maltose kaum oder gar nicht angegriffen. Typische Hefen, namentlich obergärige mit schwacher Gärkraft vermögen ihre typisch niedrig vergärende Eigenart selbst dann beizubehalten, wenn bedeutende Zuckermengen zugemaischt werden. (Wchschr. f. Brauerei **33**. 145—47. 6/5. 156—58. 13/5.) SCHÖNFELD.

Hugo Kühl, *Über Kernseifen und Tonseifen.* Die Wrkg. des Tones unterscheidet sich nicht wesentlich von derjenigen der Seife. Auch beim Ton ist die reinigende Wrkg. auf zwei Ursachen zurückzuführen, nämlich zunächst auf die adsorbierende Wrkg., sodann auf die Fähigkeit, mit W. eine Emulsion zu bilden, welche die eingehüllten Stoffe fortnimmt. Eine vergleichende Unters. von reiner Kernseife, einer mit 20% Kaolin gefüllten Seife und des aus 90% Ton bestehenden Seifenersatzes Asepsis ergab, daß der Ton eine hervorragende Waschkraft besitzt und in vielen Fällen vorzüglich geeignet ist, die reine Seife zu ersetzen. Die mit nur 20% Kaolin gefüllte Seife lieferte weit schlechtere Befunde, als der zu 90% aus Ton bestehende Seifenersatz. Die Best. der Waschkraft erfolgte auf bakteriologischem Wege. (Pharm. Zentralhalle **57**. 491—94. 20/7.; Seifensieder-Ztg. **43**. 630—31. 2/8.) DÜSTERBEHN.

P. A. Ellis Richards, *Bemerkung über altes russisches Eichenholz.* Das Holz hatte, obgleich es wenigstens 1000 Jahre alt war, sein holziges Gefüge noch bewahrt, die Farbe war grau oder dunkelbraun; Fundort war das Tal des Flusses Moksha, Provinz Krasnoslobodsk, Gouvernement Pensa. Die Zus. war (zum Vergleiche wird die Analyse zweier Proben gewöhnlichen englischen Eichenholzes mit angegeben) in %:

	Russisches		Englisches	
	grau	schwarz	1.	2.
D.	0,73	0,79	0,65	0,69
Asche	1,12	2,21	0,49	0,32
In W. l. Asche	14,2	23,0 ($CaSO_4$ u. CaO)	49,6	53,4
Ä.-A.-Auszug	3,26	2,51	8,23	—
W. und Extraktstoffe	39,7	47,4	39,9	—
Cellulose	33,6	31,0	34,6	—
Lignin u. a.	26,7	21,6	25,5	—
Die Zus. der Asche der vier Proben war in %:				
Fe_2O_3	49,73	69,45	1,28	2,01
Al_2O_3	0,86	1,98	6,48	4,87
CaO	22,53	24,12	22,79	9,3
MgO	0,49	0	3,12	9,1
SiO_2	7,56	Spur	2,52	3,64
SO_3	4,49	2,02	0	0
CO_2 (an Ca und Mg)	12,24	2,43	18,2	17,32
Na- und K-Salze	2,1	Spur	45,61	53,76

(The Analyst **41**. 169—71. Juni. [5/4.].) RÜHLE.

P. Mühle, *Bemerkungen über Sikkative im Anschluß an M. Bottler: „Die Trockenmittel in der Lack-, Firnis- und Farbenindustrie“.* Die im Verlage von WILHELM KNAPP, Halle, erschienene Broschüre von Prof. M. BOTTLER wird einer kritischen Besprechung unterworfen. Um eine einheitliche Benennung der Sikka-

tive herbeizuführen, wird eine Einteilung der Trockenpräparate vorgeschlagen. (Farbenzeitung **21**. 855—57. 27/5. u. 883—85. 3/6. [10/4.].) JUNG.

J. M. Eder und **E. Valenta**, *Herstellung und Verwendung photographischer Präparate.* Zusammenfassende Abhandlung über Fortschritte und Neuerungen. (Chem. Ind. **39**. 180—90. Mai.) JUNG.

W. Zimmermann, *Neue Verwendung der Gichtgase.* Während beim Mischen von k. *Koksofengas* und k. *Hochofengas* keine chemische Veränderung stattfindet, erhält man beim Zusammenführen der h. Gase innerhalb der Kammer der Koksöfen ein verändertes Gemisch, vom Vf. als „*Verbundgas*" bezeichnet, welches weniger CO_2 und weniger N_2, dagegen mehr leichte und schwere KW-stoffe als das k. gemischte Gas enthält u. infolgedessen einen (um 13,6%) höheren Heizwert besitzt. Außerdem wird die Ausbeute an *Ammoniak* (um 25,2%) gesteigert. (Stahl u. Eisen **36**. 573—81. 15/6. Worms u. Georgs-Marienhütte. Hüttenwerk d. Georgs-Marien-Bergwerks- u. Hütten-Vereins.) GROSCHUFF.

F. Mylius und **C. Hüttner**, *Platin und Leuchtgas.* (Vgl. MYLIUS u. MAZZUCCHELLI, Ztschr. f. anorg. Ch. **89**. 1; C. **1914**. II. 1471; ferner GROSCHUFF in STÄHLERS Handbuch der Arbeitsmethoden I. S. 129.) Technisches *Leuchtgas* (aus Steinkohlen) *ohne Luftzufuhr* wirkt auf technisches Platinblech schon bei 600° zerstörend ein unter B. einer metallhaltigen Rußschicht; bei nachträglicher Verbrennung derselben bleibt das Metall in poröser Form zurück. *Synthetisches Leuchtgas* aus Methan, Äthylen, Kohlenoxyd u. Wasserstoff, ferner *Äthylen*, *Benzol*, *Kohlenoxyd*, *Naphthalin* verhalten sich bei 600° gegen Blech aus reinem Platin oder Platiniridium indifferent; *Acetylen* scheidet Kohle ab, während *Methan*, das allein besonders auf Ir-haltigem Pt Ruß abscheidet, mit H_2 im Verhältnis 5 : 3 gemischt, indifferent bleibt. Die Wrkg. des Steinkohlengases führen Vff. auf seinen CS_2-Gehalt zurück. CS_2-Dämpfe bewirken bei 400° auf Platin die B. einer *Platinschwefelkohlenstoffverb.* Pt_2CS_2 (SCHÜTZENBERGER), welche beim Erhitzen im H_2-Strom sich unter Entw. von H_2S zers., während die übrigen Platinmetalle schwarze Substanzen wechselnder Zus. geben, die um so kohlereicher und schwefelärmer sind, je höher die Temp., und je größer die Reaktionsdauer ist. Beim Erhitzen in Leuchtgas auf 600° werden diese Substanzen zu H_2S, meist unter Ablagerung carbidähnlicher Rückstände reduziert. *Rhodium* reagiert mit *Leuchtgas* unter Absorption von CS_2 und B. von H_2S schon bei 100° und zers. bei 600° und höherer Temp. (im Gegensatz zu Pt) zugleich auch die KW-stoffe. — Die Rußbildung auf Platin in erhitztem Leuchtgas wird durch die Verunreinigungen des Pt, besonders Fe und Rh, erheblich verstärkt. Reines u. unreines Platinblech läßt sich infolgedessen qualitativ durch die Rußbildung in erhitztem Leuchtgas leicht unterscheiden; der quantitative Vergleich wird durch den schwankenden CS_2-Gehalt des Gases erschwert. — Ähnlich wie erhitztes Leuchtgas ohne Luftzufuhr wirken *leuchtende Gasflammen.* Bei der Einw. von *Gasflammen mit reichlichem Luftzutritt* (Bunsen- und Gebläseflamme) ist der korrodierende Angriff gering u. beschränkt sich bei reinem Platinblech wesentlich auf die geringe den erreichten Hitzegraden entsprechende Verflüchtigung von Metall. Fe und andere Verunreinigungen können sich dabei an der Oberfläche in oxydischer Form abscheiden. Ein kleiner Ir-Gehalt ist unschädlich. Dagegen sollte ein Gehalt des Platins an Rh vermieden werden. Ferner ist für die *Erhaltung der Platingeräte* beim Erhitzen mit Leuchtgasbrennern ausreichende Luftzufuhr zur Flamme, sowie Vermeidung eines größeren Schwefelgehaltes im Gase von Bedeutung. (Ztschr. f. anorg. Ch. **95**. 257—83. 25/5. [1/3.] Charlottenburg. Physik.-tech. Reichsanstalt.) GROSCHUFF.

F. Mylius und **C. Hüttner**, *Schnellmethode zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Man leitet 200 ccm Leuchtgas, mit Luft vermischt, über poröses Pt (höchstens 8 g), das sich in einem 5 mm weiten und 3 cm langen Quarzglasröhrchen befindet u. nur am Eintrittsende des Gases auf Rotglut erhitzt wird, u. titriert die entstandene H_2SO_4 mit $^1/_{1000}$-n. Sodalsg. und äth. Jodeosinlsg. als Indicator (MYLIUS und FÖRSTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 1482). — Der *Schwefelgehalt des Leuchtgases* erfährt in der Rohrleitung Veränderungen, die mit der Witterung und der Tagestemp. schwanken. Mit der Entfernung der Carburierungsmittel kann auch der Schwefelgehalt technisch verringert werden. In kleinem Maßstab läßt sich Phenylhydrazin zur *Entfernung des Schwefels aus Leuchtgas* benutzen. — *Qualitativer mikrochemischer Nachweis von Schwefel in Leuchtgas.* Man leitet 10 ccm Gas über eine 5 ccm lange Schicht von porösem Pt, welche nur am Eintrittsende schwach erhitzt wird, laugt das Platin durch wiederholtes Spülen mit 2 ccm W. aus, verdampft die Lsg. auf einem Uhrglase bis auf einen Tropfen und prüft mit $BaCl_2$; oder man laugt mit 1—2 ccm einer wss. mit Ä. gesättigten Lsg. von jodeosinsaurem Na aus und prüft mit Jodeosinäther. Das Verf. kann auch in anderen Fällen (z. B. bei Ruß) zum *Nachweis kleiner Schwefelmengen* benutzt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1428—43. 24/6. [14/2.*] Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.) GROSCHUFF.

Wa. Ostwald, *Schutz gegen Acetylenangriff.* In Ergänzung der Abhandlung von RECKLEBEN u. SCHEIBER (Chem.-Ztg. **40**. 325; C. **1916**. I. 1137) teilt der Vf. mit, daß ein dünner Überzug von Asphaltlack oder sogen. raffiniertem Teer Kupfer erstaunlich lang gegenüber solchem Acetylen haltbar erscheinen läßt. (Chem.-Ztg. **40**. 401. 6/5. [14/4.] Großbothen.) JUNG.

R. Lauffmann, *Die gerberisch wichtigen Eigenschaften der pflanzlichen Gerbstoffe.* Zusammenfassende Besprechung der Zus. und der Bestandteile der Gerbmittel und der daraus hergestellten Brühen, sowie des Verhaltens der Gerbstofflsgg. und der verschiedenen Gerbstoffe gegenüber der Haut beim Gerben. (Ledertechn. Rundschau Nr. 4/6., techn. Beilage zu: „Die Lederindustrie", Deutsche Gerberzeitung, F. A. GÜNTHER, **59**; Collegium **1916**. 247—56. 3/6. 291—300. 1/7. Freiberg i. S. Deutsche Vers.-Anst. f. Lederind.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 293358 vom 14/7. 1915. [5/8. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 288278; C. **1915**. II. 1035.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung grüner substantiver Trisazofarbstoffe*, darin bestehend, daß man sekundäre Disazofarbstoffe mit einer endständigen *1-Aminobenzoylamino-8-naphtholsulfosäure* auf der Faser entweder diazotiert u. mit einem Pyrazolonderivat, α-Methylindol oder einem kupplungsfähigen Körper mit der Atomgruppierung $—CO·CH_2·CO—$ kombiniert oder mit einer geeigneten Diazoverb. behandelt. In beiden Fällen entstehen lebhafte grüne Färbungen von guten Echtheitseigenschaften.

Kl. 8m. Nr. 293375 vom 7/9. 1915. [5/8. 1916].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Erzeugung echter schwarzer Färbungen auf der Faser*, darin bestehend, daß man die mit 2,3-Oxynaphthoesäurearyliden imprägnierten Waren mit den Diazoverbb. der

unsymmetrisch alkylierten Diaminoazokörper behandelt. Als unsymmetrisch alkylierte Diaminoazokörper kommen z. B. diejenigen in Betracht, welche durch Kombination von diazotiertem p-Nitranilin, o-Chlor-p-nitranilin, Nitrotoluidin (CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 5), Nitro-o-anisidin (OCH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 5) mit Dimethyl-α-naphthylamin oder Analogen derselben und Reduktion der gebildeten Nitroazofarbstoffe oder durch Verseifung entsprechender Acetylaminofarbstoffe entstehen.

Kl. 8n. Nr. 293400 vom 21/4. 1914. [5/8. 1916].
(Die Priorität der österr. Anm. vom 30/3. 1914 ist beansprucht.)

Eduard Zeidler, Guntramsdorf, Nieder-Österr., *Verfahren zur Herstellung von gemusterten Geweben mit stellenweisen Rauheffekten*, dadurch gekennzeichnet, daß auf gemischten, aus pflanzlichen und tierischen Fasern bestehenden Geweben eine die eine Faserart zerstörende, bezw. lösende Rauhreserve aufgedruckt wird, zum Zwecke, an den bedruckten Stellen nur die ungerauhte Faser der einen Art, an den nicht bedruckten Stellen hingegen beide Fasern, somit auch die stellenweise Rauhdecke, zu erhalten. Es kann der Aufdruck einer die tierische Rauhdecke zerstörenden, bezw. l. machenden Druckfarbe nach vollendetem Rauhprozeß erfolgen.

Kl. 12i. Nr. 293585 vom 14/5. 1914. [14/8. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 279582; C. **1914**. II. 1173.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff durch katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserdampfgemischen.* Im Falle der Verwendung von solchen katalysierenden Metallen oder Oxyden, die an sich nur verhältnismäßig wenig wirksam sind, wird zweckmäßig ein solcher Zusatz gewählt, dessen Metall in chemischer Hinsicht, insbesondere bezüglich Valenz, Basizität, Reduktionsfähigkeit u. dgl., von demjenigen der katalysierenden Substanz stark verschieden ist. Man erhält auf diese Weise auch bei Verwendung von Zink, Blei, Kupfer, Mangan, Vanadium, Titan usw. oder deren Verbb. Kontaktmassen, die selbst bei niedriger Temp. eine vorzügliche Wirksamkeit aufweisen. Es können auch Gemische von mehreren Oxyden verwendet werden. Die Beeinflussung ist unter Umständen eine wechselseitige, indem jeder der Bestandteile für sich eine geringe katalytische Wirksamkeit besitzen kann, während das Gemisch eine sehr gute Umsetzung bewirkt. Als Beispiele wirksamer Massen sind die gemischten Oxyde von Zink-Chrom, Blei-Uran, Kupfer-Zirkon, Mangan-Chrom, Titan-Antimon, Vanadin-Chrom, Chrom-Thorium genannt. Vielfach ist es vorteilhaft, noch Stoffe, wie Tonerde, kleine Mengen Alkalicarbonat o. dgl., als bindende oder die Porosität erhöhende, bezw. aktivierende Stoffe zuzusetzen.

Kl. 12o. Nr. 293613 vom 24/12. 1913. [14/8. 1916].
(Zus. Pat. zu Nr. 286596; C. **1915**. II. 678.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Aluminiumalkoholaten*, darin bestehend, daß an Stelle des Äthylalkohols die höheren Homologen auf Aluminiummetall bei Ggw. sehr geringer, nur katalytisch wirkender Mengen Quecksilber zur Einw. gebracht werden. Die Rk. beginnt nach gelindem Anwärmen und geht dann von selbst weiter, wobei starke Wärmeentw. eintritt. Man geht bei der Ausführung im Großen zweckmäßig in der Weise vor, daß man die Rk. mit wenig *Aluminium* und Quecksilbersalz einleitet und den Rest des Aluminiums ohne weiteren Quecksilbergehalt nach u. nach zufügt, wodurch ein gleichmäßiger Verlauf der Rk. erzielt wird. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von *Aluminiumamylat* aus *Isoamylalkohol.*

Kl. 12o. Nr. 293692 vom 14/3. 1913. [17/8. 1916].

Bernhard Börner, Hannover, *Verfahren zur Herstellung einer Quecksilberchloramidoglycerinverbindung.* Es wird eine Lsg. von Quecksilberchlorid in Glycerin bei Ggw. von W. mit Ammoniak gefällt oder frisch gefälltes wasserhaltiges Quecksilberamidochlorid mit Glycerin ohne oder mit Druck und Wärme behandelt. Das Prod. löst sich in verd., bezw. schwachen SS., z. B. Buttersäure, u. soll als Heilmittel gegen Syphilis Verwendung finden.

Kl. 18a. Nr. 293647 vom 15/5. 1915. [17/8. 1916].

Georgs-Marien-Bergwerks- und Hütten-Verein, Akt.-Ges., Osnabrück, *Verfahren zur Herstellung einer phosphorreichen Eisenlegierung aus minderwertigen Frischofenschlacken*, dadurch gekennzeichnet, daß Frischofenschlacke von mittlerem Phosphorgehalt (etwa 1—6%) in einem Gasgenerator durchgeschmolzen wird.

Kl. 18b. Nr. 293470 vom 11/10. 1913. [8/8. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 290309; C. 1916. I. 447.)

Heinrich König, Crefeld, *Verfahren zum Desoxydieren von Flußeisen, Stahl oder Kupfer auf elektrochemischem Wege durch Behandlung dieser Stoffe in flüssigem Zustande mit Gleichstrom*, dadurch gekennzeichnet, daß das im Konverter, Martin- oder Elektroofen überoxydierte Eisen oder Kupfer der Wrkg. von Gleichstrom in der Weise ausgesetzt wird, daß die eine aus Kohlenstoff bestehende Elektrode (Anode) nicht in das Metallbad eingetaucht, sondern zwecks B. eines Lichtbogens in entsprechender Entfernung von der Badoberfläche angeordnet wird, wobei dem Bade sauerstoffbindende Stoffe, wie Kohlenstoff, Silicium, Titan oder Molybdän, zugesetzt werden.

Kl. 21g. Nr. 293503 vom 17/9. 1915. [16/8. 1916].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Siemensstadt b. Berlin, *Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von kurzzeitigen photographischen Aufnahmen durch Röntgenröhren mit Glühkathode.* Es wird der Heizstrom für die Glühkathode derart bemessen, daß die Kathode für die Zeit der Aufnahme eine der Schmelztemp. ihres Metalles naheliegende Temp. erreicht.

Kl. 22a. Nr. 293429 vom 21/2. 1914. [7/8. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen*, die sich von Acetessigsäurealkyl-, aralkyl-, bezw. -arylamiden ableiten, darin bestehend, daß man Acetessigsäurechloridazofarbstoffe mit aliphatischen oder aromatischen Aminen behandelt. Der aus *4-Chlor-2-nitrobenzol-1-azoacetessigsäure* durch Einw. von Thionylchlorid erhältliche Acetessigsäurechloridfarbstoff liefert mit Benzylamin den entsprechenden *Acetessigbenzylamidfarbstoff*, F. 192°, mit o-Chloranilin, den *Acetessig o-chloranilidfarbstoff*, F. 249—250°. Der aus *2-Nitro-4 toluol-1-azoacetessigsäure* u. Thionylchlorid dargestellte Acetessigsäurechloridfarbstoff gibt mit Anilin den entsprechenden *Acetessigsäureanilidfarbstoff*, F. 256°.

Kl. 22a. Nr. 293473 vom 1/7. 1914. [7/8. 1916].

Farbwerke vorm Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle*, darin bestehend, daß man diazotierte Aminosulfo- oder Aminocarbonsäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe oder deren Homologe und Substitutionsprodd., mit Ausnahme der o-Aminophenolderivate, in alkal. Lsg. mit *2-Amino-7-oxynaphthalin* kuppelt. Bei sehr gutem Egalisierungsvermögen der erhaltenen Farbstoffe werden Färbungen von guter Wasch- u. Alkali-

echtheit erzielt; durch Behandeln mit Formaldehyd werden die Echtheitseigenschaften der Färbungen noch weiter erhöht.

Kl. 22a. Nr. 293554 vom 11/9. 1915. [12/8. 1916].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von Entwicklerfarbstoffen*, darin bestehend, daß man diazotierte *1-Amino-8-oxynaphthalinsulfosäuren* oder ihre O-Acidylderivate mit einer Mittelkomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe (unter Ausschluß von 1-Amino-5-oxynaphthalin und seinen 6- u. 7-Sulfosäuren, sowie von 1-Amino-2-naphtholäthern u. ihren Derivaten) vereinigt, die Aminoazoverbb. diazotiert und mit solchen Derivaten der 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure kuppelt, die eine externe diazotierbare Aminogruppe enthalten, u. gegebenenfalls die esterbildende Säuregruppe nach der ersten oder zweiten Kupplung abspaltet. Die Farbstoffe färben Baumwolle unmittelbar in im allgemeinen blauen Tönen, die durch Diazotieren und Entwickeln mit geeigneten Verbb., wie Pyrazolonderivaten oder Körpern mit der Atomgruppierung $—CO·CH_2·CO—$, z. B. Acetessigsäureanild, wasch- und lichtechte, klare, grüne Färbungen liefern.

Kl. 22a. Nr. 293555 vom 23/5. 1915. [11/8. 1916].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von walkechten gelben Disazofarbstoffen für Wolle*, darin bestehend, daß man tetrazotierte *4,4'-Diaminodiphenylsulfid-2,2'-disulfosäure* (*Thioanilindisulfosäure*) mit 2 Mol. eines Acetessigsäurearylids kuppelt.

Kl. 22b. Nr. 293352 vom 10/7. 1913. [4/8. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Triarylmethanfarbstoffen.* Diejenigen basischen oder sauren alkylierten p,p'-Diaminotriarylmethanfarbstoffe, welche in p-Stellung zum Carbinolkohlenstoffatom ein Halogenatom oder einen Alkoxyrest enthalten, ersetzen diesen Rest durch Behandlung mit Aminen oder ihren Salzen leicht u. glatt durch den Aminorest, ohne daß hierbei, wie zu erwarten war, Alkylgruppen abgespalten werden. Die im allgemeinen grünen Farbstoffe gehen hierdurch in blaue oder violette über.

Kl. 22b. Nr. 293576 vom 23/7. 1913. [14/8. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines stickstoffhaltigen Kondensationsproduktes der Anthrachinonreihe.* Es wird *1-Amino-2-methylanthrachinon* mit Alkalialkoholaten in der Wärme behandelt. Das Kondensationsprodukt ist ein braunrotes Pulver, in indifferenten Lösungsmitteln swl.; Lsg. in konz. Schwefelsäure carminrot, auf Zusatz von Paraformaldehyd oder Borsäure nicht verändert; aus der schwarzen Hydrosulfitküpe wird Baumwolle in wenig kräftigen braunen Tönen gefärbt.

Kl. 22c. Nr. 293556 vom 12/2. 1915. [12/8. 1916].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten der Gallocyaninreihe.* Es lassen sich die meisten *Gallocyaninfarbstoffe* durch Behandlung mit geeigneten Halogenierungsmitteln, z. B. mit Bromnatrium, bezw. Brom in konz. Schwefelsäure, in Halogenderivate überführen, die sich als wertvolle, von den Ausgangsstoffen sich vorteilhaft unterscheidende Chromfarbstoffe erwiesen haben. Die Halogenderivate oder besser ihre ll. Leukoverbb. liefern, nach den für Gallocyaninfarbstoffe üblichen

Methoden im Druck und in der Färberei viel blaustichigere und echtere Nuancen, als die zu ihrer Herstellung verwendeten Ausgangsstoffe.

Kl. 22d. Nr. 293557 vom 29/1. 1914. [12/8. 1916].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen.* Man gewinnt gelbe, waschechte und säurekochechte Schwefelfarbstoffe dadurch, daß man Schwefel auf eine Mischung von m-Phenylendiamin, bezw. m-Nitranilin oder von o-Phenylendiamin, bezw. o-Nitroanilin mit den Toluidinen oder Xylidinen einwirken läßt.

Kl. 22d. Nr. 293558 vom 26/3. 1915. [12/8. 1916].

(Zus.-Pat. Nr. 292148; früheres Zus.-Pat. 293187; C. **1916**. II. 293.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von gelben Schwefelfarbstoffen.* Im Gegensatz zu den nach dem Hauptpat. erhältlichen rotstichigeren Farbstoffen aus den Diacetylverbb. werden aus den anderen N-Diacidylverbb. der kernmethylierten Diamine der Diphenylreihe, die z. B. den Formyl-, Benzoyl-, Nitrobenzoyl-, Phthalyl- oder Thiocarbonylrest enthalten, beim Verschmelzen mit Benzidin und Schwefel rein grünstichig gelbe Prodd. erhalten.

Kl. 22d. Nr. 293608 vom 20/9. 1912. [14/8. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 291894; C. **1916**. I. 1288.)

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H. in Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung gelber bis gelbbrauner schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe*, darin bestehend, daß an Stelle der im Hauptpat. benutzten Acetylverbb. der Amino-, Nitroamino- und Diaminocarbazole, bezw. (N)-Alkyl- und (N)-Aralkylcarbazole hier die Halogenderivate dieser Körper mit Schwefel zweckmäßig in Ggw. von Benzidin, Tolidin oder ähnlich wirkenden Verbb., auf höhere Tempp. erhitzt werden. Zur Darst. der Ausgangsstoffe kann man zunächst Halogen in das Molekül des Carbazols oder seiner (N)-Alkyl- bezw. (N)-Aralkylderivate einführen und die gebildeten Halogenkörper darauf nitrieren, reduzieren und acetylieren. Zu isomeren Körpern gelangt man, wenn man das Carbazol, bezw. seine (N)-substituierten Derivate zunächst nitriert und die gebildeten Nitrokörper hierauf halogeniert, dann reduziert und acetyliert. — *Diacetyldiaminodichlorcarbazol* (erhalten durch Nitrieren und Acetylieren des *Dichlorcarbazols*) krystallisiert aus Eg. in kleinen, glänzenden Nadeln, schm. noch nicht bei 300°; wl. in A., Bzl. und Chlf., ll. in Pyridin, Anilin und Nitrobenzol. — Das aus *Dichlor-(N)-äthylcarbazol* erhaltene *Diacetdiaminodichlor-(N)-äthylcarbazol* ist ein graues, krystallinisches Pulver, ll. in Eg., Nitrobenzol und Pyridin, wl. in A., Chlf. und Bzl. und unl. in W. — Das isomere *Diacetdiaminodichlorcarbazol* (erhalten durch Acetylieren des Dichlordiaminocarbazols) krystallisiert aus Eg. in kleinen, farblosen Säulen, F. über 300°; die Verb. ist ll. in Eg. und Nitrobenzol, weniger l. in Bzl. und Chlf. und unl. in W. — Das *Diacetyldiaminodichlor-(N)-äthylcarbazol* krystallisiert aus Eg. in farblosen, warzenförmigen Krystallen, F. über 270°; ll. in Eg. und Nitrobenzol, wl. in Bzl. und Chlf. und unl. in W. — Das *Acetylaminotrichlor-(N)-äthylcarbazol* [erhalten aus der durch erschöpfende Chlorierung von Mononitro-(N)-äthylcarbazol dargestellten Trichlorverb.] ist ein hellgraues, krystallinisches Pulver, krystallisiert aus Eg. in farblosen Nadeln, F. 211—214°, wl. in Chlf. und Naphtha, leichter l. in Eg. und Bzl., sll. in Nitrobenzol und Anilin.

Kl. 39b. Nr. 293496 vom 7/11. 1912. [7/8. 1916].

Werner Esch, Hamburg, *Verfahren zur teilweisen Ausscheidung des in vulkanisierten Kautschukabfällen enthaltenen gebundenen Schwefels*, darin bestehend, daß

man den, beispielsweise mittels Alkalilsg., von freiem Schwefel befreiten und, beispielsweise mittels Phenolen, in Lsg. gebrachten Kautschukabfall in eine alkal. Emulsion überführt, die erforderlichenfalls filtriert und nunmehr mit geeigneten Metallen erhitzt wird, worauf das schwefelärmer gemachte Kautschukmaterial abgeschieden, getrocknet und mit einem bekannten Polymerisierungsmittel, beispielsweise Natriummetall, behandelt wird.

Kl. 53h. Nr. 293369 vom 27/2. 1914. [8/8. 1916].

Naamlooze Vennootschap „Ant. Jurgens' Vereenigde Fabrieken", Oss, Holland, *Verfahren und Vorrichtung zum Kühlen von geschmolzenen Fetten und von Fettemulsionen, insbesondere bei der Herstellung von Margarine.* Die geschmolzenen Fette werden in gleichmäßiger Schicht auf einer bewegten Zubringefläche verteilt und von dieser auf die bewegte, die Zubringefläche nicht unmittelbar berührende Kühlfläche gleichmäßig übertragen.

Kl. 57b. Nr. 293487 vom 20/2. 1915. [8/8. 1916].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 3/4. 1914 ist beansprucht.)

John Lewisohn, New York, *Verfahren zur Herstellung von Mehrfarbenbildern durch Färben von durch objektive Farbauslese gewonnenen Positiven*, dadurch gekennzeichnet, daß man als Positivteilbilder übereinander hergestellte Eisenblaubilder benutzt, die man in der in Betracht kommenden Grundfarbe tuscht, und daß man das überflüssig gewordene Blau durch ein geeignetes Lösungsmittel entfernt, bis auf den letzten den Blauwerten des Originals entsprechenden Blauabzug, der unverändert gelassen wird.

Kl. 78d. Nr. 293582 vom 9/10. 1915. [14/8. 1916].

Johann Julius Braun, Schmalkalden, Thür., *Verfahren zur Herstellung von Feuerwerkskörpern*, gekennzeichnet durch die Verwendung fl. *Luft* zusammen mit für sich nicht feuergefährlichen oder explosiven verbrennlichen oder unverbrennlichen Stoffen.

Bibliographie.

Arrhenius, S. A., Quantitative Laws in Biological Chemistry. New York 1915. 8. XI and 159 pg. cloth.

Auerbach, J., Die Physik im Kriege. Allgemein verständliche Darstellung der Grundlagen moderner Kriegführung. 3., vermehrte Auflage. Jena 1916. 8. VIII u. 229 SS. m. 126 Figuren. Mark 3,60.

Dölter, C., Die Mineralschätze der Balkanländer und Kleinasiens. Stuttgart 1916. gr. 8. VII u. 138 SS. m. 27 Figuren. Mark 6,40.

Prinsen-Geerligs, H. C., Practical White Sugar Manufacture, or the Manufacture of Plantation White Sugar directly from the Sugar Cane. New York 1915. 4. X and 184 pg. with plates and figures. cloth. Mark 30.

Stern, E. A., Reduktion und alkoholische Gärung. Leipzig 1915. gr. 8. 86 SS. Mark 2.

Tschirch, A., Kriegs-Chemie. 2. Auflage. Bern 1916. 8. 28 SS. Mark 1.

Vulté, H. T., Household Chemistry. Easton, Pa., 1915. 8. VI and 233 pg. cloth. Mark 7,50.

Schluß der Redaktion: den 21. August 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band II. **Nr. 12/13.** **20. September.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Krüger, *Über die Eigenschwingungen freier Kreiselmoleküle.* Die in festen Bahnen die Moleküle umkreisenden Elektronen, wie sie einerseits die Elektronentheorie der AMPÈREschen Molekularströme, andererseits die Theorie der Serienspektren auf Grund des BOHRschen Atommodells voraussetzt, verleihen den Molekülen Kreiseleigenschaften. Die zwei- und mehratomigen Moleküle können daher unter dem Einfluß der Molekularstöße keine Rotationen, sondern nur Präzessionsschwingungen mit einer von der Temp. wenigstens bei niedrigen Tempp. wesentlich unabhängigen Frequenz ausführen. Es erklärt sich so in einfacher Weise der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme des Wasserstoffs unter Anwendung der Quantentheorie auf Resonatoren mit konstanter Schwingungsfrequenz. Für das Wasserstoffmolekül läßt sich unter Zugrundelegung des BOHRschen Modells die Präzessionsfrequenz in befriedigender Übereinstimmung mit der aus den EUCKENschen Messungen (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1912**. 141; C. **1912**. I. 775) der spezifischen Wärme des Wasserstoffs bei tiefen Tempp. folgenden berechnen. Es beheben sich so in einfacher Weise die großen Schwierigkeiten, die die Anwendung der Quantentheorie auf rotierende Moleküle bot. Ebenso schwinden die Schwierigkeiten, welche die Anwendung der klassischen Elektrodynamik auf das Gleichgewicht zwischen dem Strahlungsfeld und in ihm rotierenden Dipolen ergab; die klassische Elektrodynamik bleibt für das Gleichgewicht zwischen Strahlungsfeld und den Präzessionsschwingungen ausführenden Molekülen ebenso gültig wie zwischen Strahlungsfeld und den Resonatoren. Für die Erklärung der Absorptionsbanden im langwelligen und kurzwelligen Ultrarot im Sinne der BJERRUMschen Theorie bietet der Ersatz der Molekülrotationen durch Präzessionsschwingungen ebenfalls Vorteile. Die Bedeutung der Präzessionsschwingungen für die Theorie des Para- und Diamagnetismus wird im letzten Kapitel kurz skizziert. (Ann. der Physik [4] **50**. 346—68. 29/6. [2/5.] Danzig-Langfuhr. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

A. van den Broek, *Über die Isotopen sämtlicher chemischer Elemente.* In der Thorium- wie in der Aktiniumreihe werden — von Radiothorium- bezw. Radioaktiniumkörpern abgesehen — nacheinander 4 α- und dann 2 β-Teilchen ausgestoßen, wonach wieder α-Strahlung eintritt. Wenn der *Atomzerfall* nach diesem einfachen Schema durch das ganze System fortgehen würde, wäre für je 6 Ordnungszahlen die Atomgewichtsdifferenz durchschnittlich gleich 16, und gleichzeitig wären sämtliche *Isotopen* aller Elemente diesen beiden Größen nach bestimmt. Vf. weist darauf hin, daß sich die Atomgewichtskurve einem regelmäßigen Zerfall nach dem Schema α-, α-, α-, α-, β-, β- in periodischer Folge bei einigen naheliegenden Annahmen so auffallend anschließt, daß die sich hieraus ergebenden Isotopen sämtlicher Elemente einer experimentellen Nachprüfung wohl wert wären. (Physikal. Ztschr. **17**. 260—62. 15/6. [27/5.].) BUGGE.

Hugo Kauffmann. *Die Valenzforschung im Jahre 1915.* Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der *Wertigkeit, Restaffinität, Koordinationstheorie, Benzoltheorie, Halochromie, Chromoisomerie* und der Theorien zur Erklärung der *Valenz.* (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. I. 297—301. 1/8. 308—9. 8/8. [24/5.].) BUGGE.

F. A. H. Schreinemakers, *In-, mono- und divariante Gleichgewichte.* VII. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **24**. 1100; C. **1916**. I. 915.) Einige allgemeine Eigenschaften des P-T-Diagramms werden abgeleitet und hieraus eine Methode gezogen, um von dem Konzentrationsdiagramm zum P-T-Diagramm überzugehen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **24**. 1417—30. 8/4. Leiden. Anorgan.-chem. Lab.; Sep. v. Vf.) BYK.

F. A. H. Schreinemakers, *In-, mono- und divariante Gleichgewichte.* VIII. (Vgl. vorst. Ref.) Nähere Betrachtung der divarianten Felder. Diskussion der Kehrlinien. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **24**. 1593—1606. 23/5. Leiden. Anorgan.-chem. Lab.; Sep. v. Vf.) BYK.

W. J. de Mooij, *Quantitative Bestimmungen mittels kritischer Lösungstemperaturen.* (Vgl. L. CRISMER, Bull. Soc. Chim. Belgique **18**. 18; C. **1904**. I. 1479.) Vf. setzt vom Standpunkt der Phasenlehre die Möglichkeit auseinander, mit Hilfe der kritischen Lösungstempp. Analysen binärer Gemische auszuführen. Einige Beispiele hierfür werden angegeben. (Chemisch Weekblad **13**. 608—16. 27/5. [März.] Leiden.) BYK.

F. M. Jaeger und **Jul. Kahn,** *Untersuchungen über die Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie von Flüssigkeiten in dem Temperaturgebiet von —80 bis +1650°. XIII. Die Oberflächenenergie von stellungsisomeren Benzolderivaten.* (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 595—616. — C. **1916**. I. 145.) BYK.

P. von Weimarn, *Beiträge zur experimentellen Dispersoidologie.* II. *Über Gallerten und den Gelatinierungsvorgang.* Nach der Bildungsweise können die *Gallerten* in netzartige (die Fl. erstarrt gleichmäßig innerhalb der ganzen M.) und in grobzellige (die Gelatinierung ist auf bestimmte Flächen innerhalb der Fl. beschränkt) eingeteilt werden. Eine grobzellige Gallerte erhält man beim Eingießen einer gesättigten wss. $Ba(CNS)_2$-Lsg. in eine gesättigte $MnSO_4$-Lsg. Erniedrigt man die Löslichkeit des $BaSO_4$ durch Zusatz von Alkoholen, so kann man zu netzartigen *$BaSO_4$-Gallerten* im wss.-alkoh. Suspensionsmittel gelangen. Durch starkes Schütteln der grobzelligen $BaSO_4$-Gallerte kann man diese ebenfalls in eine netzartige verwandeln. — Ein ähnliches grobzelliges System aus *Eis* erhält man, wenn man in stark (mit fl. Luft) gekühlten A. Wassertropfen gibt. Netzartige Eisgallerten erhält man durch rasches Abkühlen eines Gemisches von W. und A. Der Gelatinierungsvorgang ist im wesentlichen mit dem Prozeß der B. eines mikrokrystallinischen Nd. identisch u. unterscheidet sich vom letzteren nur durch den Maßstab. — Quellung, willkürlicher dispersoider Lösungsprozeß u. Erstarrung von ölsaurem Na in Toluol, Xylol u. Bzl. Erhitzt man trockenes *Toluol* mit trockenem, *ölsaurem Na* (in Mengen, aus denen eine 0,2—0,01%ige Lsg. entstehen kann) zum Sd., so bemerkt man, daß die Stückchen der Na-Seife beim Sd. immer durchsichtiger werden u. zu immer kleineren Teilchen dispergieren. Verwendet man mehr Na-Seife, z. B. 2%, so nimmt die Zähigkeit des Toluols beim Sd. stark zu u. erreicht Glycerinkonsistenz. Es liegt hier kein Fall einer wahren molekular-dispersen Lsg. vor. An Systemen mittlerer Konzen-

tration ($<1\%$ u. $>0{,}5\%$) läßt sich sowohl die Dispergierung wie der umgekehrte Vorgang, die Aggregation (umgekehrte Gelatinierung), beobachten. — System C_7H_8 + Na-Oleat (Konz. des Na-Oleats 1,8—6%): Die Systeme werden beim Erhitzen durchsichtig u. erreichen Glycerinkonsistenz. Läßt man sie nach dem Erhitzen bei Zimmertemp. stehen, so erfolgt Gelatinierung. Dabei findet Kontraktion statt, die Gallerte zieht sich zusammen und drückt das Dispersionsmittel zum Teil heraus. Die Gallerten sind um so härter und elastischer, je höher die Konz. Sie sind im durchfallenden Licht schwach gelb gefärbt u. opalescieren im reflektierten Licht mit blauer Farbe. Bei seitlicher Belichtung zeigt sich die netzartig-körnige Struktur der Gallerten (1,8—2,2%) sehr deutlich. Weitere Einzelheiten über die aus Toluol und Na-Oleat gebildeten Gallerten müssen im Original nachgelesen werden. Bei Zugabe von W. zum Toluol werden die Gallerten u. Ndd. trüb, und die Fähigkeit zur Gelatinierung nimmt ab. Ölsäure erniedrigt die Viscosität und die Gelatinierungsfähigkeit; die Gallerten werden trüb. In *Benzol* quillt Na-Oleat nicht bis zur Durchsichtigkeit auf und dispergiert nicht weitgehend; man erhält einen voluminösen, milchig-weißen, flockigen, rotgelb durchscheinenden Nd. Unter Druck u. oberhalb 100° erhält man in Bzl. dieselben Gallerten, wie in Toluol. In *Xylol* verläuft der Dispersionsvorgang beim Kochen rascher u. vollkommener, als in Toluol. Die ultramikroskopischen Beobachtungen über den Lösungs- u. Gelatinierungsvorgang dieser Systeme entsprechen vollkommen den früheren Beobachtungen des Vfs. über $BaSO_4$, Gelatine usw. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 2163—76. 16/1.)

SCHÖNFELD.

P. von Weimarn, *Beiträge zur experimentellen Dispersoidologie.* III. *Über Schwefellösungen aller Farben des Spektrums im Zusammenhang mit der Frage über die Existenz einer neuen Modifikation des Schwefels und mit den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten in den Absorptionsfarben und der Bildung von dispersen Systemen.* (Vgl. vorst. Ref.) *Schwefel* ist in den folgenden zur alkal. Rk. gebrachten Lösungsmitteln mit blauer Farbe l.: W., A., Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol, Aceton, Glycerin, Äthylenglykol. (In Glycerin und Äthylenglykol löst sich S auch ohne Ggw. von Alkali mit blauer Farbe.) In den neutralen oder angesäuerten Lösungsmitteln löst sich S nicht mit blauer Farbe. (Beim Erhitzen von mit H_2SO_4 angesäuertem Glycerin tritt eine rosa-, rubinrote und zuletzt himbeerrote Färbung auf; das Glycerin zeigt dann grüne Opalescenz.) Die blaue Farbe tritt in den erwähnten Lösungsmitteln auf, wenn man in ihnen *Polysulfide* löst u. die Lsgg. erhitzt. Ein beliebiges Lösungsmittel für Polysulfide wird sich demnach blau färben, wenn es keine sauren Eigenschaften besitzt und die Polysulfide nicht angreift, es gibt also unzählige Lösungsmittel, welche „blaue S-Lsgg." zu liefern vermögen. Ändert man die Konz. und die Temp. der Polysulfidlsgg., so kann man Fll. erhalten, die alle möglichen Farben des Spektrums zeigen. Die blaue Farbe dieser Lsgg. ist nicht mit der Farbe der trüben Medien zu vergleichen; sie sind nicht kolloidal. Vf. nimmt an, daß die S-Atome in den Polysulfiden nicht sämtlich mit der gleichen Festigkeit gebunden sind. Solche Verbb. nennt Vf. „*Sulfurate*". Die blaue Farbe tritt bei den Sulfuraten (zu denen auch S_2O_3 gehört) vor ihrem Zerfall, der „*Desulfuratation*" auf. In den vom Vf. untersuchten Fällen tritt demnach die blaue Farbe bei „Sulfuraten" dann auf, wenn die S-Bindung abgeschwächt ist, d. h. wenn die S-Atome der Loslösung aus der Verb. am nächsten sind. Die blaue Farbe tritt in einem sehr weiten Temperaturgebiet auf, z. B. von —80 bis +800°. In den blauen Lsgg. der „Sulfurate" sind Verbb. zugegen, in denen eine besondere Kombination der S-Atome fixiert ist, die den üblichen S-Modifikationen und S-Verbb. nicht eigentümlich ist. Dieselbe Kombination von S-Atomen wird durch Dispersionsmittel fixiert, wobei die Annahme gemacht werden kann, daß hier diese Kom-

bination der S-Atome sich mehr dem freien Zustande der *blauen S-Modifikation* nähert, als im Falle der Sulfuratlsgg. Die Farben der dispersen Systeme mit farbloser oder schwach gefärbter disperser Phase und farblosem Dispersionsmittel werden durch folgendes Schema veranschaulicht:

Farbe im durchfallenden Licht: rot → orange → gelb → grüngelb → farblos.
Farbe im reflektierten Licht: grünblau → blau → tiefblau → violett →
die Teilchen werfen ultraviolette Strahlen zurück. (Opalescenzfarbe)

Der Dispersitätsgrad nimmt zu.

Die Gesetze von SVEDBERG-OSTWALD (1. Bei Änderung des Dispersitätsgrades verschiebt sich das Absorptionsmaximum nach dem violetten Ende des Spektrums. 2. Die Eigenfarbe hochdisperser Systeme nähert sich der Farbe der Dämpfe oder der Farbe wahrer Lsgg.) sind auf farblose disperse Systeme vollständig anwendbar. Die Farbe grobdisperser Systeme mit dispersen Phasen aus gefärbten Substanzen, die keine metallische Zerstreuung zeigen, ist mit der Farbe der durch die leuchtenden Dämpfe derselben Substanz emittierten Strahlen identisch und bildet die Komplementärfarbe zur Farbe (im durchfallenden Lichte) einer dünnen Schicht der untersuchten Substanz; hochdisperse Systeme der gleichen Art besitzen dieselbe (oder eine nahestehende) Farbe, wie wahre Lsgg., dünne Schichten und nicht leuchtende Dämpfe derselben Substanz. Die Farbe grob-disperser Systeme mit dispersen Phasen aus Substanzen mit metallischer Zerstreuung der Strahlen ist mit der Farbe dünner Schichten und der Farbe der leuchtenden wie der nicht leuchtenden Dämpfe idenlisch. Hochdisperse Systeme dieser Art zeigen manchmal Färbungen, die sich den Färbungen der grobdispersen Systeme nähern. Die Farben der leuchtenden und der nicht leuchtenden Dämpfe sind oft identisch oder nähern sich der Farbe einer dünnen Schicht derselben Substanz; diese Regel gilt nur für Substanzen mit metallischer und nicht mit gewöhnlicher Absorption. Die Substanz, welche bei den S-haltigen Verbb. die blaue Farbe hervorruft, muß auf Grund der vorst. angegebenen Regel metallische Reflexion zeigen. Die Hypothese von ORLOW über eine ozonoide Kombination der Atome im blauen Schwefel ist sehr glaubwürdig. Ähnliche Modifikationen sind auch beim *Se* und *Te* zu erwarten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 2177—2214. 16/1. Berginst. St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

Werner Mecklenburg, *Die Adsorption.* (Nach einem am 10./4. vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag.) Vf. erörtert das Wesen der *Adsorptionsvorgänge* und geht näher auf die Adsorptionskurve ein, wobei er eine neue graphische Methode mitteilt zur Lösung der Frage, welches Gleichgewicht sich bei gegebener Anfangskonzentration des Adsorbenden in einer Lsg. einstellt, wenn die Adsorptionskurve selbst schon durch eine Reihe von Adsorptionsverss. mit bestimmten Anfangskonzentrationen festgelegt ist. Die Besprechung der verschiedenen Theorien der Adsorption führt den Vf. zu dem Resultat, daß die „Grenzflächentheorie", welche die Ursache der Adsorptionserscheinungen in die Grenzfläche zwischen den verschiedenen Phasen verlegt, vor der „Lösungstheorie" und der „chemischen Theorie" den Vorzug verdient. Allerdings hat man eine quantitative, exakt greifbare Theorie der Adsorptionserscheinungen bisher noch nicht aufstellen können, vor allem deshalb, weil diesen nicht nur eine einzige Ursache zugrunde liegt, sondern mehrere (Bestreben zur Erniedrigung der Grenzflächenspannung, elektrostatische Anziehungen und Abstoßungen und chemische Rkk.). (Naturw. Wochenschr. **15**. 409—18. 16/7.) BUGGE.

Die Fortschritte *der Elektrochemie im Jahre 1915.* Die behandelten Einzel-

gegenstände sind: Elektron, Elektronentheorie, Dielektrika, Dissoziation, Ionen, Ionentheorie, die Wrkg. von Membranen, elektrolytische Ventilwirkung, Leitfähigkeit, Messungen verschiedener Potentiale und elektromotorischer Kräfte, Vorgänge bei der Elektrolyse, analytische Methoden. (Elektrochem. Ztschr. **22**. 241—48. Februar/März; **23**. 2—4. April. 26—29. Mai/Juni.) Byk.

C. W. Oseen, *Zur Kritik der Elektronentheorie der Metalle.* Trotz der großen Mühe, die man der Frage nach der Absorption und Emission einer Metallplatte zugewandt hat, erscheint dem Vf. diese Frage noch nicht gelöst. Wegen eines logisch-mathematischen Fehlers, der allen Autoren auf diesem Gebiete gemeinsam ist, hat man sich nicht die Vorfrage gestellt, ob das Problem, das die statistischen Methoden zu beantworten gestattet, dasselbe ist, das die Experimentalphysik darbietet. (Ann. der Physik [4] **49**. 71—84. 4/2. 1916. [7/12. 1915.] Uppsala.) Byk.

C. W. Oseen, *Über die ultrarote Strahlung einer dünnen Metallplatte.* (Vgl. vorst. Ref.) In der Lorentzschen Theorie der ultraroten Strahlung einer dünnen Metallplatte kommt eine Verwechslung eines Mittelwertes mit einem wahrscheinlichsten Werte vor. Berücksichtigt man dies in angemessener Weise, so steht die so modifizierte Lorentzsche Theorie in guter Übereinstimmung mit der Planckschen Auffassung von der Konstitution des natürlichen Lichtes. (Ann. der Physik [4] **50**. 270—76. 29/6. [17/4.].) Byk.

C. Benedicks, *Bestimmung der thermoelektrischen Kraft mittels des Differentialgalvanometers.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 297; C. **1916**. I. 1221.) Die genaue Best. der *thermoelektrischen Kraft* als Funktion der Temp., sowie allgemein von kurze Zeit anhaltenden Temperaturdifferenzen zwischen zwei Punkten gut leitender Körper wird sehr erleichtert durch die Anwendung von zwei thermoelektrischen Elementen, die an den Stromkreis eines Differentialgalvanometers angeschlossen sind. Vf. hat sich dieses Verfahrens bei der Unters. von Bi-Sb-Legierungen bedient. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 979—81. [26/6.*].) Bugge.

G. Borelius, *Über die elektrischen Erscheinungen der Grenzflächen von wässerigen Lösungen und Isolatoren.* (Vgl. Ann. d. Physik [4] **45**. 929; C. **1915**. I. 113.) Vf. faßt die Grenzpotentiale an Paraffin, wie sie bei größeren Konzentrationen des Elektrolyten auftreten, als Diffusionspotentiale auf und verfolgt drei verschiedene Möglichkeiten zur theoretischen Deutung der empirischen Formeln. Haben wie bei Paraffin sowohl die positiven wie die negativen Ionen einen Einfluß auf den Diffusionspotentialsprung, so ist dieser für eine bestimmte Ionenart um so größer, je größer ihre Wanderungsgeschwindigkeit ist. Vf. nimmt dann vermutungsweise an, daß die Mitwrkg. einer Ionenart bei der Änderung des Grenzpotentials mit der Konzentration proportional ihrer Überführungszahl ist. Diese dritte theoretische Deutung stellt die Verss. am besten und ungezwungensten dar. (Ann. d. Physik [4] **50**. 447—71. 13/7. [3/4.] Lund. Physikal. Inst. d. Univ.) Byk.

Martin Knudsen, *Die Verdichtung von Metalldämpfen an abgekühlten Körpern.* Läßt man *Hg*-Dampf sich an einer Glasfläche verdichten, die bis zur Temp. des fl. O_2 abgekühlt ist, so bemerkt man erst einen durchsichtigen Belag, der ganz schwach spiegelnd ist und bei durchgehendem, weißem Licht einen bräunlichen Farbton aufweist. Allmählich, wie die Verdichtung sich fortsetzt, wird der Belag undurchsichtiger, und nimmt die zurückgeworfene Lichtmenge zu. Die B. des Belags macht den Eindruck, daß jedes Hg-Molekül, daß die stark abgekühlte Wand trifft, an den Wänden hängen bleibt, so daß die Wahrscheinlichkeit, zurückgeworfen zu werden, sehr gering ist.

Um festzustellen, ob diese Wahrscheinlichkeit von merkbarer Größe ist, hat Vf. einige Verss. angestellt, aus denen sich ergeben hat, daß man damit rechnen kann, daß jedes Hg-Molekül, das einen bis zur Temp. des fl. O_2 abgekühlten Körper trifft, beim ersten Anstoß daran hängen bleibt, wogegen ein Hg-Molekül, wenn der von ihm getroffene Körper eine auf —77,5° abgekühlte Glaswand ist, nur mit einer Wahrscheinlichkeit von unter $^1/_{5000}$ beim ersten Anstoß daran hängen bleiben wird. Ein auf —63° abgekühlter Hg-Belag hält dagegen fast alle daran anstoßenden Hg-Moleküle zurück u. würde wahrscheinlich alle zurückhalten, wenn die Hg-Oberfläche vollkommen rein wäre. Eine Reihe von Verss. bei Tempp., die zwischen denjenigen von fl. O_2 u. fester CO_2 lagen, zeigten, daß eine Abkühlung auf etwa —140° hinreicht, um das Glas zu veranlassen, ein jedes daran anstoßende Molekül zurückzuhalten, und daß eine Erwärmung von dieser Temp. bis auf —130° hinreicht, um vor der Kondensation wiederholte Zurückwerfungen zu bewirken, wenn die anstoßenden Hg-Moleküle sich mit Geschwindigkeiten nähern, die der gewöhnlichen Zimmertemp. entsprechen. Es scheint also für die Hg-Kondensation an Glas eine Art kritische Temp. zwischen —140 und —130° zu geben. Die ungefähre Lage der entsprechenden Temp. ist für *Cd*, *Zn*, *Mg*, *Ag*, *Cu* festgestellt worden. Es ergab sich, daß einzelne Moleküle oder kleinere Molekülaggregate, die am Glas hängen geblieben waren, sich von anderen daran anstoßenden Molekülen wieder zurücktreiben ließen. Dies steht in enger Verb. mit der Erscheinung der Übersättigung u. spielt unzweifelhaft eine Rolle bei instabilen Zuständen und langsam verlaufenden Prozessen überhaupt. (Ann. d. Physik [4] **50**. 472—88. 13/7. [11/4.] Univ. Kopenhagen.) Byk.

T. Retschinsky, *Über die Geschwindigkeiten der Kanalstrahlenteilchen.* (Vgl. Ann. d. Physik [4] **47**. 525; C. **1915**. II. 306.) Vf. hat die Energieverteilung im elektromagnetischen Spektrum der Kanalstrahlen in ihrer Abhängigkeit vom Gasdruck im Beobachtungsraum, der Gasfüllung u. der Entladungsspannung untersucht. Bei N_2, O_2 u. H_2 wurden drei Ionenarten im Kanalstrahlenbündel beobachtet. Die Geschwindigkeiten der schnelleren Teilchen sind um etwa 15% kleiner, als der Entladungsspannung entspricht. Es werden die Geschwindigkeiten der Schwärzungsmaxima mit denen der Energiemaxima auf den elektromagnetischen Parabeln zusammengestellt. Außer den zwei Geschwindigkeitsintervallen, die auf den Atomparabeln vorhanden sind, findet man in den Schwärzungskurven noch ein drittes Maximum, das viel kleineren Geschwindigkeiten entspricht. Man kann folgern, daß es im allgemeinen die Teilchen von denselben Geschwindigkeiten sind, die durch das magnetische und elektrische Feld abgelenkt werden u. die bewegte Linie im Dopplereffekt emittieren. Es ist aber wahrscheinlich, daß die Teilchen von geringeren Geschwindigkeiten sich relativ mehr am Leuchtvorgang beteiligen, wie es auch bei der Zertreuung und Umladung der Fall ist. (Ann. d. Physik [4] **50**. 369 bis 384. 13/7. [21/4.] Zürich. Physik. Inst. des Polytechnikums.) Byk.

Fritz Weigert, *Über Absorptionsspektren und über eine einfachere Methode zu ihrer quantitativen Bestimmung.* Die qualitative Angabe von Absorptionsspektren gibt nur sehr unbestimmte Resultate und lohnt meist nicht die vom Beobachter für Darst. und Reinigung der Präparate aufgewandte Mühe. Die quantitative Durchmessung des Extinktionskoeffizienten durch das Spektrum hindurch liefert außerdem vielfach ein Spektrum von ganz anderem Aussehen, wie es der direkte Anblick des Spektrums bietet. Z. B. finden sich in dem subjektiven Empfindungsspektrum Banden, denen kein Maximum der Absorption entspricht, und die durch physiologische Kontrastwirkung von einer Unstätigkeit der Extinktionskurve hervorgerufen werden. Über das Absorptionsspektrum der Substanz lagert sich bei

der subjektiven Beobachtung das Intensitätsspektrum der Lichtquelle u. die spektrale Verteilung der Helligkeitsempfindung des Auges. Um ein Absorptionsspektrum in seinen Helligkeitswerten so darzustellen, wie das Auge es wirklich sieht, muß man für jede Wellenlänge λ die Summe $\log E_\lambda + \log H_\lambda + \log T_\lambda$ berechnen (E_λ Energie der Strahlungsquelle, H_λ relative Helligkeitsempfindung des Auges, T_λ Durchlässigkeit oder Transparenz des absorbierenden Stoffes). Man erhält bei Eintragung dieser Summe als Ordinate in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eine Kurve, deren Form sich mit der Konzentration der absorbierenden Substanz ändert. Das so erhaltene Empfindungsspektrum, das aus dem Extinktionsspektrum mit Hilfe eines näher beschriebenen Hilfskoordinatennetzes erhalten wird, gestattet, die physiologischen Eigentümlichkeiten des Spektrums vorauszusehen, z. B. in welchem Spektralgebiete es infolge von Blendung des Auges gleichmäßig dunkel erscheint, ferner das Auftreten von scheinbarem Dichroismus usw. Erläutert werden diese Eigentümlichkeiten an den Beispielen des *Rosanilins*, *Chlorophylls* und *Kaliumpermanganats*. Auch für photographische Platten lassen sich derartige Empfindungsspektren angeben, wenn man an Stelle der Helligkeitsempfindung des Auges die der photographischen Platte setzt. Zur Darst. der Messungen von Extinktionskoeffizienten benutzt Vf. die von ihm so genannten typischen Farbkurven, indem als Abszissen die Wellenlängen, als Ordinaten die Logarithmen der Extinktionen aufgetragen werden. Indem man die Kurven für ein zu untersuchendes Farbstoffgemisch und einen reinen Farbstoff aufeinander legt, kann man die Zus. des Gemisches ermitteln und hat so eine Art von graphischer Colorimetrie, die in den Fällen von Vorteil ist, wo man reine Substanzen nicht leicht bekommen kann.

Für die Best. des Extinktionskoeffizienten selbst ist an sich jede photometrische Methode brauchbar. Vf. entscheidet sich aber für ein Photometer, bei dem das photometrische Vergleichsfeld außerhalb des Spaltes liegt. Um hierbei einen speziellen spektrophotometrischen Apparat zu vermeiden, wird das Vergleichsfeld außerhalb des eigentlichen Spektroskops verlegt. Wenn man durch ein gewöhnliches Spektroskop, dessen Okular man herausgenommen hat, u. in dessen Fadenkreuzebene ein gewöhnlicher Okularspalt gesetzt worden ist, hindurchblickt, erscheinen die äußeren Gegenstände in ihrer natürlichen Gestalt, aber einfarbig. Wenn man so zwei Gefäße, etwa zwei Reagensgläser, welche zwei verschieden gefärbte Fll. enthalten, monochromatisch anvisiert und durch irgend eine Meßeinrichtung (Wellenlängetrommel usw.) das ganze Spektrum abtastet, so findet man immer eine bestimmte Farbe, für welche die beiden Gläser gleich hell erscheinen. Wenn man nun das Absorptionsspektrum der einen gefärbten Lsg. kennt, hat in der Spektralfarbe, in der Gleichheit beobachtet wurde, die unbekannte Lsg. die gleiche Absorption. Falls das BEERsche Gesetz gilt, was in jedem Fall erst geprüft werden muß, kann man durch Verd. der bekannten Lsg. die Absorptionen der unbekannten Lsg. in anderen Spektralgebieten feststellen und so in kurzer Zeit das ganze Absorptionsspektrum aufnehmen. Die Genauigkeit, mit der die Messungen ausgeführt werden können, ist die gleiche wie bei gewöhnlichen spektralphotometrischen Arbeiten. Sie wird erhöht, wenn die beiden zu vergleichenden Lichtintensitäten sich in einer scharfen Trennungslinie berühren. Für exaktere quantitative spektralanalytische Arbeiten ist es daher besser, die Lsgg. in LEYBOLDsche Tröge zu füllen. Von der zu Vergleichen zu benutzenden Normalsubstanz ist zu fordern, daß sie in dem Spektralbereich, in dem sie verwendet werden soll, optisch konstant ist und genau dem BEERschen und dem LAMBERTschen Gesetz folgt. Die Lsgg. müssen ferner bequem herzustellen und mit der Zeit unveränderlich sein. Die Verwendung organischer Farbstoffe ist hiernach ausgeschlossen. Vorläufig verwendet Vf. als Normalsubstanz ein äquimolekulares Gemisch von Kaliumchromat und Kupfersulfat in

ammoniakalischer Lsg., das allerdings optisch nicht absol. unveränderlich ist. Es werden Einzelheiten bezüglich der Ausführung der Messungen angegeben, wobei Wert auf zweckmäßige Beleuchtung der Kuvetten gelegt wird. Für die spektralphotometrische Behandlung chemischer Fragen nach obiger Methode wird darauf aufmerksam gemacht, daß auch eine Analyse eines Gemisches von mehr als zwei Stoffen ausgeführt werden kann, wenn man die Extinktionen in verschiedenen Spektralgebieten mißt. Als Beispiel für zwei verschiedene Stoffe werden die typischen Farbkurven für *Methylorange* in saurer und alkal. Lsg. diskutiert. Bei konstanter Summe zweier farbiger Komponenten müssen sich sämtliche Kurven der Gemische bei derselben Wellenlänge schneiden wie die der reinen Komponenten. Die Farbkurven der Gemische von Kupfersulfat mit wachsenden Mengen NH_3 schneiden sich nicht bei der gleichen Wellenlänge, woraus folgt, daß hier mehr als zwei Komplexe vorliegen. Als Beispiel eines quaternären Gemisches werden die Farbkurven von Methylorange, Eosin, Rose bengale und Echtsäureviolett benutzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1496—1532. 24/6. [13/3.] Leipzig. Physik.-Chem. Inst. d. Univ.) Byk.

H. Haga und **F. M. Jaeger**, *Die Symmetrie der Röntgenbilder monokliner Krystalle.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **24**. 443; C. **1916**. I. 1187.) In der monoklin-sphenoidalen Klasse wurden *Rechtsweinsäure*, *Rohrzucker* und *Rechtsrhamnose* untersucht. Sie ergaben Röntgenbilder von der Symmetrie monoklin-prismatischer Krystalle. *Scolezit* in der monoklin-domatischen Klasse und *Gips*, sowie *Epidot* in der monoklin-prismatischen Klasse ergaben Röntgenbilder, die der Theorie entsprachen. In letzterem System wurden noch als Beispiel für Dimorphie *Amphibolit* und *Augit* miteinander verglichen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. Proceedings **18**. 1201—5. 29/1. Groningen.) Byk.

H. Haga und **F. M. Jaeger**, *Die Symmetrie der Röntgenbilder tetragonaler Krystalle.* (Vgl. vorst. Ref.) In den einzelnen Unterabteilungen des tetragonalen Systems wurden die folgenden Krystalle untersucht: In der ditetragonal-bipyramidalen Klasse *Rutil*, *Zinnstein*, in der ditetragonal-pyramidalen Klasse *Pentaerythrit*, der aber in Wahrheit der tetragonal-bipyramidalen Klasse anzugehören scheint; in der tetragonal-bipyramidalen Klasse *i-Erythrit*, *Scheelit*; in der tetragonal-trapezoedrischen Klasse *Nickelseleniat* ($NiSeO_4 + 6H_2O$), *Nickelsulfat* ($NiSO_4 + 6H_2O$), *Strychninsulfat* Hexahydrat; in der tetragonal-skalenoedrischen Klasse das saure *Kaliumorthophosphat* (KH_2PO_4), in der tetragonal-pyramidalen Klasse der *Wulfenit* ($PbMoO_4$), während für die tetragonal-bisphenoidische Klasse ein Repräsentant nicht aufgefunden wurde. Die Röntgenspektren entsprechen der Theorie, mit Ausnahme des Scheelits u. Wulfenits, was sich wahrscheinlich durch Zwillingsbildung erklärt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **24**. 1403—9. 8/4. [Febr.] Groningen. Labb. f. Naturkunde u. f. anorgan. u. physikal. Chemie d. Reichs-Univ.) Byk.

F. M. Jaeger und **H. Haga**, *Über Röntgenbilder von isomorphen Krystallen.* (Vgl. vorst. Reff.) Die isomorphen Verbb., deren Röntgenbilder verglichen wurden, waren die folgenden: Die Reihe der rhombisch-pyramidalen, ausgesprochen pseudohexagonalen Carbonate von Calcium, Strontium, Barium u. Blei, die in der Natur als die Mineralien *Arragonit*, *Strontianit*, *Witherit* und *Cerussit* gefunden werden; die Carbonate von Ca und Mn, die als ditrigonal-skalenoedrische Mineralien *Calcit* u. *Manganspat* in schönen Krystallen angetroffen werden; die Reihe der rhombisch-bipyramidalen Sulfate von Ca, Sr, Ba und Pb, die im Mineralreich als *Anhydrit*,

Cölestin, *Baryt* und *Anglesit* vorkommen; die Hexahydrate von *Nickelsulfat* und *Nickelseleniat*, die beide der tetragonal-trapezoedrischen Klasse angehören; die Heptahydrate der *Sulfate* von *Zn*, *Mg* u. *Ni*, die zur rhombisch-bisphenoidischen Klasse gerechnet werden müssen. In der Hauptsache ergibt sich der Bau der Röntgenbilder von analog orientierten Platten isomorpher Krystalle als nahe verwandt. Die Auffassung, nach der solche isomorphe Krystallstrukturen analoge Raumgitter besitzen, wird hierdurch gerechtfertigt. Unterschiede bleiben allerdings bzgl. der für den einzelnen Krystall charakteristischen Intensitätsverteilung der Flecken der Röntgenbilder bestehen. Diese beruhen wahrscheinlich auf Unterschieden in der spezifischen sekundären Strahlung. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **24**. 1410—16. 8/4. [14/2.] Groningen. Labb. für Naturkunde u. f. anorgan. u. physikal. Chemie d. Reichs-Univ.) Byk.

C. G. Bedreag, *Natur der X-Strahlung.* (Vgl. Ann. scient. Univ. Jassy **9**. 329; C. **1916**. I. 540.) Zur Messung der charakteristischen Geschwindigkeit der unter dem Einfluß von homogenen *X-Strahlen* ausgesandten *Elektronen* sind vom Vf. und von Robinson zwei Verff. angegeben worden, ein elektrometrisches und ein photographisches. Die erhaltenen Messungsergebnisse führen zu einer Beziehung $^1/_2 mv^2 = k \cdot \nu$, worin k systematisch um 25% größer ist als die Konstante h in der Planckschen Gleichung. Die von Whiddington (vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **86**. 370; C. **1912**. I. 1960) aufgestellte Beziehung zwischen der Emissionsgeschwindigkeit v und dem Atomgewicht wird vom Vf. durch eine genauere Funktion der Atomzahl N ersetzt, die sich aus dem Moseleyschen Gesetz ergibt: $v = \sqrt{\frac{2k}{m}} \sqrt{a} \cdot (N - b)$. Das Moseleysche Gesetz $N = b + a\sqrt{\nu_c}$ hat eine allgemeinere Gültigkeit, als bisher angenommen wurde; man findet z. B. Analogien in dem Gebiet der gewöhnlichen Emissionsspektren. Die theoretischen Anschauungen von Bohr können auf die X-Strahlung angewandt werden und stehen in innerem Zusammenhang mit dem Moseleyschen Gesetz. (Ann. scient. Univ. Jassy **10**. 123—44. Mai. [Mai.] Jassy. Univ. Physik. Lab.) Bugge.

C. G. Bedreag, *Bemerkungen über das periodische System.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Ausführungen des Vfs., die sich auszugsweise nicht wiedergeben lassen, gehen dahin, die Beziehungen zwischen den Eigenschaften der *Elemente* und ihren Atomgewichten zu ersetzen durch genauere Funktionen der Atomzahl N, wie sie Moseley durch das X-Strahlenspektrum der Elemente definiert hat. (Ann. scient. Univ. Jassy **10**. 145—53. Mai. [5/5.] Jassy. Univ. Physik. Lab.) Bugge.

A. Küng, *Zwei neue Vorlesungsversuche.* Zur Demonstration der *volumetrischen Beziehungen zwischen Stickstoffmonoxyd, -dioxyd und -tetroxyd* bedient sich der Vf. eines hierzu von der Firma Dr. Bender u. Dr. Hoben, Zürich, gebauten App., der es zudem ermöglicht, den thermischen Dissoziationsgrad des Stickstofftetroxyds zu ermitteln, ohne daß eine Best. der Dampfdichte notwendig ist. Der zweite Vers. besteht in der *Zers. einiger Gase durch elektrisch glühend gemachte Drahtspiralen oder Drahtschleifen zur Demonstration der Valenz.* Der hierzu nötige App. wird von der Firma Werthemann, Bothy & Co., Basel, geliefert. Bezüglich der Beschreibung der Apparate und der Arbeitsweise muß auf das Original verwiesen werden. (Chem.-Ztg. **40**. 511—12. 10/6. Solothurn, Schweiz.) Jung.

Anorganische Chemie.

H. Stoltzenberg, *Ein Beitrag zur Kenntnis krystallwasserstoffsuperoxydhaltiger Verbindungen.* Verss. zur Darst. isomorpher Mischungen krystallwasserstoffsuperoxydhaltiger Körper waren erfolglos. Es wurden folgende Krystallverbb. hergestellt: *Harnstoff-Natriumchlorid* + $^1/_2$ *Mol.* H_2O_2, *Biuret* + *1 Mol.* H_2O_2, *Allantoinsäure* + *3 Mol.* H_2O_2. Werden im Harnstoff H-Atome alkyliert oder acetyliert, so verschwindet die Fähigkeit zur Addition von H_2O_2. Bei *Parabansäure* (vgl. TANATAR, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 376; C. **1908**. II. 583) fand Vf. keine H_2O_2-Verb.

Experimentelles. *Harnstoff-Natriumchlorid-Wasserstoffsuperoxyd*, $CO(NH_2)_2$, $NaCl, ^1/_2H_2O_2$, erhalten durch Eindunstenlassen von 6 g Harnstoff und 5 g NaCl in 25 ccm W. und 30 g 30%ig. H_2O_2 bei ca. 45°. — *Biuret-Wasserstoffsuperoxyd*, $(C_2H_5N_3O_2)_5 + H_2O_2$, aus Biuret in W. u. H_2O_2. — *Verb. mit Alloxan*, $(C_4H_2N_2O_4)_{10} + H_2O_2$, B. analog. — *Verb. mit Allantoinsäure*, $C_4H_8N_4O_4 + 3H_2O_2$, aus 2 g Allantoinsäure in W. + 10 g H_2O_2-Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1545—46. 22/7. [3/6.].) SCHÖNFELD.

Walther Gerlach, *Über die Absorption der schwarzen Strahlung im Wasserdampf- und Kohlensäuregehalt der Luft.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **17**. 150—51; C. **1916**. I. 1219.) Es werden Absorptionsverss. ausgeführt, welche den Einfluß des Wasserdampf- u. Kohlensäuregehalts der Zimmerluft auf einer bestimmten Strecke (33 cm) auf die absol. Messung der schwarzen Gesamtstrahlung von 300—700° absol. bestimmen. Eine Absorption des Wasserdampfes ist erst bei höheren Dampfdrucken nachweisbar, als im allgemeinen der Zimmerfeuchtigkeit entspricht. Die Absorption der CO_2 kommt von etwa 500° absol. an in Betracht und erreicht bei 600—700° ihren Haupteinfluß. Es werden quantitative Messungen im Temperaturbereich von 300—700° absol. ausgeführt. (Ann. d. Physik [4] **50**. 233—44. 29/6. [10/4.] Tübingen. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Walther Gerlach, *Die Konstante des Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes; neue absolute Messungen zwischen 20 und 450°.* (Vgl. vorst. Ref. u. Ann. d. Physik [4] **38**. 1; C. **1912**. II. 85.) Als Endwert folgt aus 52 voneinander unabhängigen Strahlungsmessungen, deren jeder mindestens 2 Strahlungs- u. Strombeobachtungen zugrunde liegen, für die Konstante des STEFAN-BOLTZMANNschen Gesetzes zwischen 300 u. 700° absol. $\sigma = 5{,}85 \cdot 10^{-12}$ Watt cm^{-2} $Grad^{-4}$. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem früher vom Vf. zwischen 0 und 100° bestimmten Wert $5{,}9 \cdot 10^{-12}$. Die Einzelwerte der neuen Beststs. schwanken zwischen 5,77 und 5,93, woraus eine Genauigkeit von 1—$1^1/_2$% folgt. Die gewonnenen Zahlen benutzt Vf. zur Prüfung der PLANCKschen Strahlungstheorie. (Ann. d. Physik [4] **50**. 259—69. 29/6. [10/4.] Tübingen. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Clemens Schaefer und **Martha Schubert**, *Kurzwellige ultrarote Eigenfrequenzen der Sulfate und Carbonate.* Die Unters. von 34 Sulfaten (sowohl einfachen wie Doppelsulfaten, isotropen wie doppeltbrechenden) hat ergeben, daß denselben im kurzwelligen Ultrarot zwei Stellen ausgeprägter selektiver Reflexion zukommen, bei etwa 9 μ und bei etwa 16 μ. Das erstere Maximum war für eine Reihe einfacher Sulfate bereits bekannt, das zweite ist zum ersten Mal vom Vf. aufgefunden worden. Diese Schwingungen sind dem SO_4-Ion zuzuschreiben. Das Reflexionsmaximum bei 9 μ scheint bei den benutzten optischen Auflösungen bei den isotropen Sulfaten (Alaunen) einfach zu sein, es wird deshalb kurz als „eine" Eigenschwingung bezeichnet, obwohl es nicht ausgeschlossen ist, daß sich bei stärkerer Auflösung eine komplexe

Struktur offenbaren würde. Von dieser eventuellen „feineren" Struktur wird zunächst abgesehen. Die Reflexionsmaxima der einachsigen Sulfate erwiesen sich als aus zwei eng beieinander liegenden Eigenschwingungen bestehend, von denen je eine dem ordentlichen, bezw. dem außerordentlichen Strahl angehört. Das Reflexionsmaximum bei 9 μ der zweiachsigen Sulfate besteht aus drei eng beieinander liegenden Eigenschwingungen derart, daß je eine Achse dem größten, mittleren und kleinsten Brechungsexponenten angehört. Durch Messung von 15 Carbonaten wurde das Resultat von MORSE (Astrophysical Journal **26**. 225) bestätigt und erweitert, daß dem CO_3-Ion in dem genannten Spektralbereich drei Stellen selektiver Reflexion zukommen, bei etwa 6,5 μ, 11,5 μ u. bei etwa 14,5 μ. Bei den negativ einachsigen Krystallen vom Kalkspattypus gehören die Maxima bei etwa 6,5 μ u. 14,5 μ nebst Nebenmaximis dem ordentlichen, das Maximum bei 11,5 μ dem außerordentlichen Strahle an. Bei den negativ zweiachsigen Krystallen vom Aragonittypus, u. bei Malachit zerfallen die Maxima bei 6,5 μ und bei 14,5 μ in je zwei Eigenschwingungen die bezw. der Achse des größten u. mittleren Brechungsexponenten zukommen; das Maximum bei 11,5 μ gehört der Achse des kleinsten Brechungsexponenten an. Die genannten Resultate scheinen in einem engen Zusammenhange mit einem Satze der allgemeinen Gittertheorie zu stehen. Die hier untersuchten Eigenschwingungen der Sulfate und Carbonate sind, wie die fast völlige Unabhängigkeit vom Metallion beweist, innere Schwingungen der Gruppen SO_4, bezw. CO_3, gleichzeitig aber, wegen der Zuordnung der Partialfrequenzen zu bestimmten Polarisationsrichtungen, auch Raumgitterschwingungen. Diese doppelte Eigenschaft wird nur verständlich auf Grund der v. LAUE-BRAGGschen Anschauung, daß die Atome die Bausteine des Raumgittersystems der Krystalle bilden. Es wird gezeigt, daß man bei den untersuchten Sulfaten u. Carbonaten aus ihrem optischen Verhalten im sichtbaren Gebiet einen Schluß auf die zu erwartenden Erscheinungen im Ultrarot ziehen kann. Dieses Verhalten ist merkwürdig, weil die Dispersion und Doppelbrechung im Sichtbaren nur von den ultravioletten, nicht aber von ultraroten Eigenschwingungen abhängt. Bei krystallwasserhaltigen Salzen treten die Reflexionsmaxima des W. auf, sind aber gegen die des freien W. verschoben. (Ann. der Physik [4] **50**. 283—338. 29/6. [22/3.] Breslau. Pysik. Inst. d. Univ.) BYK.

Clemens Schaefer und **Martha Schubert**, *Zum optischen Verhalten des Krystallwassers.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Das Krystallwasser ist in den optisch-anisotropen Krystallen selbst anisotrop, in den einachsigen Krystallen einachsig, in den zweiachsigen entsprechend zweiachsig. Auch der Charakter der Doppelbrechung des Krystalles prägt sich der Eigenschwingung des Krystallwassers auf. Das Krystallwasser fügt sich also vollständig der Symmetrie des Krystalles ein. Der durch die Einordnung des Krystallwassers in den Krystall entstandene Di-, bezw. Trichroismus des Krystallwassers beweist gleichzeitig die Anordnung der H_2O-Gruppe in Raumgittern. (Ann. der Physik [4] **50**. 339—45. 29/6. [20/3.] Breslau. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

Alfred Coehn und **Karl Stuckardt**, *Die Einwirkung des Lichtes auf die Bildung und Zersetzung der Halogenwasserstoffe.* Vff. untersuchten die Einw. des *Lichtes* auf die gasförmigen Systeme *Jodwasserstoff*, *Bromwasserstoff*, *Chlorwasserstoff* und ihre *Komponenten*. In allen Fällen führt die Einw. des Lichtes zu von beiden Seiten erreichbaren stationären Zuständen. Die Lage dieser „photochemischen Gleichgewichte" wurde für jedes System in drei verschiedenen Spektralgebieten untersucht, indem für die Reaktionsgefäße verschiedene Glassorten (geschmolzener Quarz, Uviolglas und Jenaer Glas) verwendet wurden. Ferner wurde die *Absorption* der Halogenwasserstoffe und der Halogene im Ultraviolett in Ab-

hängigkeit von der Schichtdicke ermittelt. Unter Berücksichtigung des Verlaufes der Absorptionskurven mit zunehmender Schichtdicke konnten Schlüsse auf die Lage der photochemischen Gleichgewichte in den verschiedenen Wellengebieten gezogen werden. Experimentell konnte erwiesen werden, daß photochemische Empfindlichkeit mit starkem Abfall der Absorptionskurve, d. h. geringer Abhängigkeit der Absorption von der Schichtdicke verbunden ist, und daß ein flacher Abfall der Absorptionskurve auf das Vorhandensein thermischer Absorption hindeutet. (25 SS. Sonderdruck von Vff. aus Sitzungsber. d. K. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, Math.-physik. Kl. **1916**. [20/5.*] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie. Photochem. Abteilung.) BUGGE.

Henry Le Chatelier, *Über das Maximum der Löslichkeit des Calciumsulfats.* Vf. hat gezeigt, daß die Löslichkeit eines Salzes bei den Tempp., für welche die Sättigungs-Lösungswärme gleich Null ist, konstant bleibt. Dies Gesetz wurde z. B. am *Calciumsulfat* bestätigt, dessen Lösungswärme bei 30—40°, der Temp. des Löslichkeitsmaximums, gleich Null wird. Vf. widerlegt die Einwände, mit denen COLSON die Ungültigkeit des genannten Gesetzes nachzuweisen versucht hat (vgl. S. 214). Insbesondere hat COLSON übersehen, daß die Ermittlung des Löslichkeitsmaximums einerseits und die Messung der Lösungswärme andererseits nicht unter gleichen Versuchsbedingungen erfolgt ist. Bei Berücksichtigung dieser Tatsache wird der COLSONsche Einwurf hinfällig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 931—32. [19/6.*].) BUGGE.

G. **Bruhns**, *Über saure Oxalate der Erdalkalimetalle.* (I.) Im Anschluß an frühere Unterss. (Ztschr. f. anal. Ch. **55**. 23; C. **1916**. I. 528 und S. 454) wurden Unterss. über den verschiedenenen Wirkungswert von *Natriumoxalat* und *Oxalsäure* angestellt. Dabei hat sich gezeigt, daß Natriumoxalat große Neigung hat, sich in saures Oxalat und freies Alkali zu spalten, und daß das saure Oxalat sich bei der Krystallisation aus h. Lsg. dem neutralen Natriumoxalat in geringer Menge beimischt. Hierauf beruht es, daß Oxalsäure bei ausschließlicher Anwesenheit von Alkalien eine plötzliche Farbenänderung des Methylorange nicht hervorruft. Bei Anwesenheit überschüssiger Erdalkalisalze deutet das ganz andere Verhalten des Methylorange darauf hin, daß eine plötzliche Vermehrung der H-Ionen eintritt. Oxalsäure bildet auch in sehr verd. Lsgg. *saure Calcium- und Bariumoxalate.* Calciumoxalat besitzt die Neigung, überschüssige Oxalsäure mit niederzureißen, die ihm nicht nur mechanisch anhaftet. Die mkr. Unters. ergab immer Gleichförmigkeit der Fällung, ein kleiner Überschuß an Alkali entzieht dem Nd. die niedergerissene Oxalsäure nicht. Es handelt sich um Mischsalze, die zwischen den neutralen und den sauren Erdalkalioxalaten stehen und in den verschiedensten Abstufungen als einheitlich krystallisierte Stoffe erhalten werden können.

Es wurden zwei *saure Bariumoxalate* dargestellt, die ziemlich genau den Zwischenstufen $2Ba:3C_2O_4$ und $3Ba:4C_2O_4$ entsprachen. Aus einem 1 Mol. Ba und 2 Mol. Oxalsäure entsprechenden Gemisch von Chlorbariumlsg. und Oxalsäurelsg. wurde das Salz $BaH_2(C_2O_4)_2 + 2H_2O$ dargestellt. Aus der Mutterlauge krystallisierte nach weiterem Zusatz von Oxalsäure und Chlorbarium weiterhin ein Salz aus, das annähernd einem sauren Bariumoxalat mit 2 Mol. H_2O entsprach; die vollkommen reinen und einfachen Nadeln werden durch k. W. schnell zersetzt. Aus derselben Fl. konnten nacheinander bei abnehmendem Säuregehalt die drei sauren Bariumoxalate $BaH_2(C_2O_4)_2 + 2H_2O$, $Ba_2H_2(C_2O_4)_3 + 2H_2O$ u. $Ba_3H_2(C_2O_4)_4 + 3H_2O$ fast rein ausgeschieden werden. Das aus sauren Lsgg. gefällte Salz ($3Ba:4C_2O_4$) ist selbst durch Kochen mit W. nicht völlig in neutrales Bariumoxalat umzuwandeln. Hierauf beruht die Tatsache, daß bei Messung der Oxalsäure mit

Barytlsg. ein zu niedriger Wirkungswert der S. gefunden wird, wenn man nicht so schnell oder in so stark verd. Fl. titriert, daß die Ausscheidung des Bariumoxalats erst nach Erreichung des Neutralpunktes erfolgt. Fügt man andererseits zu Barytlsg. allmählich Oxalsäure hinzu, so entsteht ein Fehler durch Ausfällung überschüssigen Baryts mit dem Nd. Die Messung von Baryt mit Oxalsäure oder umgekehrt ist daher nicht brauchbar für genaue Messungen.

Bei Verwendung neutralen Bariumoxalats zur Ausscheidung von Kalk aus natürlichem W. wird der gesamte Kalk gefällt, aber gleichzeitig änderte sich die Alkalität. Das entstandene Salz enthielt weniger Oxalsäure, als dem neutralen Bariumoxalat entsprach. Die Herst. eines neutralen Bariumoxalats durch Wechselzers. von Chlorbarium mit Ammoniumoxalat gelingt nicht; ein derart hergestelltes *schwach basisches Oxalat* scheint einer Auflösung von Calciumbicarbonat noch weiter Base zu entziehen. Der Wassergehalt eines auf diesem Wege kalt gefällten Bariumoxalats war größer, als der Formel $BaC_2O_4 + H_2O$ entspricht. Ein ganz anderes Salz erhält man bei der k. Fällung von Chlorbarium mit Natriumoxalat, es enthält weniger als 1 Mol. H_2O. Die Neigung des *Strontiums* zur B. *saurer Oxalate* ist viel geringer als diejenige des Bariums. Das saure Salz wird schon durch k. W. in ganz kurzer Zeit vollständig in neutrales Strontiumoxalat umgewandelt, wenn man die frei werdende Oxalsäure neutralisiert. Das saure Salz entspricht der Formel $Sr_2H_2(C_2O_4)_3 + 2H_2O$. Aus den Mutterlaugen krystallisierte beim Stehen neutrales Strontiumoxalat, welches jedoch in seinen vollkommen normalen Krystallen einen nicht unerheblichen Überschuß an Oxalsäure (bezw. einen Anteil von saurem Salz) enthielt. Der Vf. schlägt vor, das von ihm empfohlene Verf. zur Messung von Oxalsäure mit Methylorange in Ggw. von Chlorcalcium dahin abzuändern, daß man Strontiumchlorid verwendet. Es ist dann nicht notwendig, auf die annähernde Neutralisation der Oxalsäure zu achten. Der sofort entstehende Nd. enthält keine Spur von überschüssiger Oxalsäure, das Strontiumoxalat ist völlig neutral. Bei dem Vers., statt Barytwasser eine Lsg. von Strontianhydrat als alkal. Gegenlsg. zu 0,1-n. Oxalsäure zu verwenden, ergab es sich, daß zwar kein Niederreißen von Oxalsäure stattfindet, wohl aber Strontiumhydroxyd mit niedergerissen wird, also basisches Oxalat gebildet wird. Das Salz $SrC_2O_4 + H_2O$ entsteht bei der Fällung in k., stark verd. Lsg., in stärkerer k. Fl. entsteht ein Salz mit $2-2^1/_2 H_2O$. Einer einfachen Formel fügen sich die Krystallwassergehalte der Oxalate fast niemals. Demnach bildet Strontium nur schwierig saure Oxalate, indessen entstehen sie bei langsamer Krystallisation selbst aus stark verd. und wenig sauren Lsgg.

In einem Anhang über die Messungen der Oxalsäure in den Bariumoxalaten mittels Permanganat wird mitgeteilt, daß in Ggw. von Bariumnitrat bei der Best. von Oxalsäure ein Überschuß von H_2SO_4 vermindernd auf den Permanganatverbrauch einwirkt, d. h. es wird Oxalsäure mit niedergerissen. Die Messung der Oxalsäure in salpetersaurer Lsg. wird dagegen durch Anwesenheit von Bariumnitrat nicht gestört. Eine Vermehrung des Permanganatverbrauches für Oxalsäure ist bei Zusatz von Chlorbarium in salzsaurer Lsg., sowie für Ferrosulfat bei Zusatz überschüssigen Chlorbariums in salzsaurer Lsg. nicht bemerkbar. (Ztschr. f. anorg. Ch. **95**. 194—224. 16/5. [21/1.] Chem. Lab. Dr. G. Bruhns, Charlottenburg.)

Jung.

Josef Maria Eder, *Das Bogenspektrum des Yttriums, des Erbiums und ihrer Zwischenfraktion.* Vf. hat das Spektrum des *Yttriums* unter Benutzung eines sehr reinen Yttriumsulfats von Auer von Welsbach aufs sorgfältigste nach internationalen Normalen neu bestimmt; die Messungen erstreckten sich auch auf schwächere Y-Linien von λ 7881—2231. Diese neuerliche Unters. erschien notwendig, da der Gehalt der zwischen Yttrium und Erbium liegenden Zwischenfraktion an seltenen

Elementen festgestellt werden sollte. Das Emissionsspektrum des Yttriums im elektrischen Flammenbogen ist ein Gemisch von drei Spektren: von einem wohldefinierten, kräftigen Linienspektrum u. zweierlei Arten eines dazwischen gelagerten Bandenspektrums. Die besonders charakteristische Art des Bandenspektrums besteht aus Gruppen regelmäßiger Banden mit deutlichen, schroffen und nach Rot abschattierten Bandenköpfen, die sich bei großer Dispersion in ein System von vielen feinen Linienscharen auflösen lassen. Neben diesen Banden findet sich noch ein schwaches Bandenspektrum, aus unscharfen Linien bestehend, vor, die nur bei längerer Belichtung auftreten und infolge ihrer Verschwommenheit nicht gemessen werden konnten. Die Auflösung der einzelnen roten Yttriumbanden gelang durch Photographieren des Spektrums zweiter Ordnung im großen Gitterspektrographen (mit 5 Minuten Belichtung, rotempfindlichen Pinacyanol-Pinachromplatten, Ammoniumbichromatlsg. als Filter zur Ausschaltung des eingelagerten blauen Spektrums dritter Ordnung und unter Benutzung des Eisenspektrums dritter Ordnung als Standard).

Im ganzen wurden im Linienspektrum des Yttriums zwischen λ 7881 und 2231 706 Linien gemessen, deren Wellenlängen tabellarisch mitgeteilt werden. Das untersuchte Yttriumsulfat erwies sich als frei von Erbium und Thulium, enthielt aber noch eine geringe Spur von Aldebaranium u. Holmium. Im Bandenspektrum des Yttriums erstreckt sich die erste, vom Vf. mit α bezeichnete Gruppe von λ 6338—6132, die zweite Gruppe, β, von λ 6137—5972. Die Bandengruppe γ ist lichtschwächer; ihr deutlichster Bandenkopf liegt bei λ 5956. Die daran anschließenden Bandengruppen kleinerer Wellenlänge sind lichtschwach u. undeutlich; ihr Bau ist weniger regelmäßig als der der α-, β- und γ-Gruppe. In der Zone λ 6338—5838 fand Vf. auf 20 Linien des eigentlichen Yttriumlinienspektrums ungefähr 700 Linienkomponenten des Yttriumbandenspektrums.

Das Bogenspektrum des *Erbiums* wurde mit seinen schwachen Nebenlinien auf langbelichteten Spektrogrammen von λ 6880—4471 erneut aufgenommen; in diesem Bezirk fand Vf. ungefähr 1780 Linien gegenüber 800 vorher bekannt gewesenen Er-Linien. Da die spektralanalytischen Linienmessungen im Bogenspektrum verschiedener Er-Präparate stark voneinander abweichen, muß es als fraglich betrachtet werden, ob das Erbium zurzeit schon genügend rein als einheitliches Element hergestellt worden ist. — Untersucht man Erbiumpräparate aus den gegen die Thuliumgruppe liegenden Fraktionen, so ergibt der Vergleich der Linienspektren (Bogenspektrum), daß sich höchst wahrscheinlich das neue Element *Dubhium* darin vorfindet, neben Thulium u. Denebium; das Yttrium fehlt bis auf unbedeutende Spuren. Im Bogenspektrum der dem Yttrium näherliegenden Fraktionen des Erbiums finden sich alle helleren Yttriumlinien nebst außerordentlich vielen Erbiumlinien, während alle Linien der Thuliumgruppe zurücktreten. — Eine stark yttriumhaltige Erbiumfraktion ergab bei der Unters. im elektrischen Flammenbogen zwischen Kohlenstäben ein sehr linienreiches Spektrum, von dem zwischen λ 6492 u. 2326 4045 Linien gemessen wurden. Dieses Spektrum zeigte noch außer einer Anzahl von Holmiumlinien zahlreiche nicht identifizierbare Linien, die darauf hindeuten, daß ein bisher unbekanntes Element („*Erbium III*“) vorliegt. Die spektroskopische Unters. des yttriumhaltigen Erbiumpräparats ergab Anzeichen für eine Spaltung des *Holmiums*. (109 SS. Sonderabdruck vom Vf. aus Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien. Mathem.-naturw. Kl., Abt. IIa. **125**. Heft 5. Wien. K. K. Graphische Lehr- u. Versuchsanstalt. Photochem. Lab.) BUGGE.

Wilder D. Bancroft, *Die Peptonisation von Chromoxyd.* Bei Verwendung eines Kollodiumultrafilters ist es möglich, wss., durch kaustisches Alkali *peptonisiertes Chromoxyd* zu filtrieren. Bei langem Stehen fällt fast alles peptonisiertes

Chromoxyd aus Ätzalkalilsg. aus. Chromichloridlsg. peptonisiert wss. Chromoxyd. Geringe Mengen basischen Chlorids scheinen dabei zu entstehen. Es ist nicht möglich, aus alkal. Lsg. wss. Chromoxyd mit Bzn. oder Kerosen auszuschütteln, obgleich Bzn. wss. Chromoxyd aus W. abscheidet. Da Hydroxylionen die wirkenden peptonisierenden Mittel sind, so vermindert ein stark adsorbiertes Kation die Stabilität der kolloidalen Lsg. Der Reihenfolge nach wird die Abnahme der Stabilität bewirkt durch Kalium, Natrium, Barium, Eisen. (Chem. News **113**. 113 bis 114. 10/3.) JUNG.

A. Werner, *Über Trirhodanatoaquodiamminchrom.* (Experimentell bearbeitet von **J. A. Siemssen.**) Vf. versuchte für die durch Oxydation von REINECKEs Salz (I.) entstehende Verb. mit einer Bisaquogruppe, für *Chromodiammindiaquorhodanid* (II.), einen Konstitutionsbeweis zu erbringen. Daß die Bisaquogruppe nur eine Koordinationsstelle am Cr besetzt, folgt schon daraus, daß bei der Einw. von KCNS beide H_2O-Mol. durch 1 Mol. KCNS ersetzt werden:

$$(NSC)_3Cr\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_2\end{matrix} + KSCN = \left[(NCS)_3Cr\begin{matrix}SCN\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]K + 2H_2O.$$

Es wurde festgestellt, daß eins der beiden H_2O-Mol. durch verschiedene Aminwerte unter B. salzartiger Verbb. ersetzt werden kann. Die swl. Salze entstehen auf Zusatz der Amine zur wss. Lsg. der Trirhodanatoverb. Behandelt man die Anilinverb. mit W., so geht ein Teil derselben in Lsg.; versetzt man diese Lsg. mit Pyridin, so fällt die Pyridinverb. III. aus, wodurch bewiesen wird, daß dem in Lsg. gegangenen Anilinsalz die Formel (IV.) zukommt. Der in W. unl. Rückstand hat die Zus. V. Da die Aminreste durch SS. leicht aus den Salzen entfernt werden können, so kann diesen nur die Zus. VI. oder VII. zukommen. Die ur-

I. $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(CNS)_3\end{matrix}\right]R$ II. $\left[(NCS)_3Cr\begin{matrix}(O_2H_4)\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]$ III. $\left[(H_3N)_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(SCN)_3\end{matrix}\right]$, Py IV. $\left[(H_3N)_2Cr\begin{matrix}OH_2\\(SCN)_3\end{matrix}\right]\cdot$Anilin

V. $\left[(NH_3)_2Cr\begin{matrix}NH_2\cdot C_6H_5\\(SCN)_3\end{matrix}\right]$ VI. $\left[(H_3N)_2Cr\begin{matrix}(SCN)_3\\OH_2\end{matrix}\right]A.$ VII. $\left[(H_3N)_2Cr\begin{matrix}(SCN)_3\\OH\end{matrix}\right]H\cdot A.$

VIII. $\left[(H_3N)_2Cr\begin{matrix}(SCN)_3\\OH\end{matrix}\right]H\cdot OH_2$ IX. $\left[(NCS)_3Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\OH_2\end{matrix}\right]OH_2$

sprüngliche Verb. entspricht also der Konstitution VIII., d. h. sie ist die zugrundeliegende S. oder deren oxoniumsalzartige Verb. mit W. — *Trirhodanatoaquodiamminchrom* (IX.); 10 g Na_2O_2 werden unter starker Kühlung in konz. HCl gel.; die H_2O_2-Lsg. läßt man auf 10 g REINECKEs Salz einwirken; Krystalle; sll. in W. — *Brucinsalz*, $[Cr(NH_3)_2(HO)(SCN)_3]H$, Brucin; B. aus dem Trirhodanid in W. und alkoh. Brucin; hellrot. — *Pyridinsalz*, $[Cr(NH_3)_2(HO)(SCN)_3]H$, Py; glänzende, kleine Blättchen. — In gleicher Weise wurden das *Strychnin-*, *α-Picolin-*, *α-Kollidin-* u. *Chinaldinsalz* gewonnen (mikrokrystallinische, in W. unl., rosarote bis blaurote Pulver). — Das aus dem Trirhodanid in W. und Anilin dargestellte *Anilinsalz* (hellrotes Pulver) ist wahrscheinlich ein Gemisch. Der in W. l. Teil des Salzes liefert mit Pyridin das oben beschriebene Pyridinsalz. Der Rückstand erwies sich als *Anilinodiammintrirhodanatochrom* (s. o.); zers. sich bei längerem Aufbewahren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1539—44. 22/7. [3/6.] Zürich. Univ.-Lab.) SCHÖNFELD.

H. Pomeranz, *Das Eisen als Reduktionsmittel nach DRP. 269542 und 289454, Kl. 12q.* Nähere Ausführungen über die dem Vf. erteilten Patente (C. **1914**. I. 591 u. **1916**. I. 275). (Österr. Chem.-Ztg. [2] **19**. 110—11. 15/6. Zwickau.) JUNG.

P. Rohland, *Die Oxydationsbeschleunigung und -verzögerung des Eisens.* Im Zement verhindert die alkal. Rk. die Auflösung des Eisens, während in frischem Holz die Bedingungen der Auflösung, d. h. von Ionenbildung gegeben sind. Einige australische Hölzer, Moah, Tallowwood, Jarrah, Blackbutt, Affelia schützen das von ihnen umgebene Holz gegen Oxydation und eignen sich daher für Farbkufen, Gärbottiche, Wannen usw. Moahholz ist auch gegen verd. SS. bedeutend beständiger als andere Hölzer. Die Hölzer stammten von der Firma Holzimport und Handelsgesellschaft in Leipzig. (Elektrochem. Ztschr. **23**. 51—53. Juli. Stuttgart.) Byk.

Thurston Owens, *Thorium.* Abhandlung über die Geschichte der Thoriumverwendung, über Gewinnung, V. u. die Chemie des Thoriums, sowie über Preise für Thorium. (Chem. News **113**. 110—12. 10/3.) Jung.

Otto Hönigschmid und **Stefanie Horovitz**, *Revision des Atomgewichts des Thoriums. Analyse des Thoriumbromids.* Über die vorliegende Unters. ist im wesentlichen schon früher berichtet worden (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 18; C. **1916**. I. 828). Außer einer Serie von 12 Doppelanalysen, die für das At.-Gew. des *Thoriums* den Wert 232,15 $\pm$ 0,016 ergaben, wurde eine unabhängige Serie von 15 Doppelanalysen ausgeführt, aus deren Ergebnissen für das At.-Gew. des Thoriums sich der Wert 232,12 $\pm$ 0,014 berechnete. Das Mittel beträgt also 232,135. Da die zweite Serie von den Vff. als die zuverlässigere angesehen wird, halten sie den aus ihr resultierenden Wert Th = 232,12 für das zurzeit wahrscheinlichste At.-Gew. des Thoriums (Ag = 107,880). Aus dem in 27 Beistst. gefundenen Verhältnis von angewandtem Ag zu gefundenem AgBr (= 0,574453) ergibt sich für das At.-Gew. des Broms der Wert 79,916, der in bester Übereinstimmung mit der von Baxter gefundenen Zahl steht. (Monatshefte f. Chemie **37**. 305—34. 30/6. [10/2.] Wien. Inst. f. Radiumforschung.) Bugge.

Otto Hönigschmid und **Stefanie Horovitz**, *Zur Kenntnis des Atomgewichts des Ioniums.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Inhalt der vorliegenden Arbeit deckt sich mit dem einer schon früher veröffentlichten Abhandlung (s. den zweiten Teil der Arbeit Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 18; C. **1916**. I. 828). Das von den Vff. untersuchte *Thoriumpräparat* besaß das At.-Gew. Th-I = 231,51 (Ag = 107,88; Br = 79,916). (Monatshefte f. Chemie **37**. 335—45. 30/6. [10/2.] Wien. Inst. f. Radiumforschung.) Bugge.

Stefan Meyer, *Die Lebensdauer des Ioniums und einige Folgerungen aus der Bestimmung dieser Konstante* (Vgl. vorst. Ref.) Die mittlere Lebensdauer des *Ioniums* kann aus den At.-Gew.-Beistst. von Hönigschmid im Zusammenhang mit Strahlungsmessungen berechnet werden; es ergab sich für diese Konstante der Wert $1{,}45 \cdot 10^5$ Jahre (Halbierungszeit 10^5 Jahre), eine Zahl, die als obere Grenze anzusehen ist. Die Reichweite der α-Strahlen des Ioniums bei 0° u. 760 mm bestimmt sich daraus zu 2,91 cm (früher beobachtet 2,95 cm). In der Joachimsthaler *Pechblende* gehören zu 1 g Uran $2 \cdot 10^{-5}$ g Ionium und $4{,}6 \cdot 10^{-5}$ g Thorium, zusammen $6{,}6 \cdot 10^{-5}$ g Thorisotope. In den käuflichen Uransalzen dieser Herkunft könnten zu 1 kg Uran bis etwa 6 mg Ionium vorhanden sein. Zu 1 g Radium (Qualität der Standardpräparate) gehören $5{,}56 \cdot 10^{-8}$ g Mesothor. Sowohl die α- wie die γ-Wrkg. dieser Spuren bleiben von der Größenordnung 10^{-5} des Radiums, können also unbedingt vernachlässigt werden. (Monatshefte f. Chemie **37**. 347—55. 30/6. [10/2.] Wien. Inst. f. Radiumforschung.) Bugge.

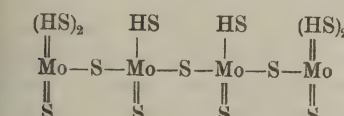
Ch. M. van Deventer, *Über die galvanische Veredelung von Metallen in wässeriger Lösung.* (Vgl. C. **1916**. I. 1223.) Eine mit $PbSO_4$ bedeckte *Blei*stange ist

in einer wss. H_2SO_4-Lsg. edler als eine Bleistange ohne diese Haut. Die Zunahme des Veredelungsgrades beträgt $^1/_4$—$^1/_3$ Volt. Sie genügt, um Pb gegenüber *Ni* u. *H* in verd. H_2SO_4 zu veredeln. Die NERNSTsche Theorie der Elektrode zweiter Art kann auch bei Anwendung von S. als Elektrolyt angewandt werden. (Chemisch Weekblad **13**. 472—75. 29/4. Utrecht.) SCHÖNFELD.

Ch. M. van Deventer, *Das Verhältnis des Veredelungsgrades von Aluminium gegenüber Zink.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. erörtert das Verhalten von *Al* gegenüber *Zn* und versucht, die Frage durch die NERNSTsche Theorie der Elektrode zweiter Art zu lösen. (Chemisch Weekblad **13**. 475—78. 29/4. Utrecht.) SCHÖNFELD.

G. Wendt und **R. A. Wetzel**, *Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf die Tripletserien des Quecksilbers und die Dupletserien des Aluminiums.* Verschiedene Theorien über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien führen dazu, daß die Frequenzänderung mit abnehmender Wellenlänge abnehmen soll. Die bisherigen Verss. im Sichtbaren haben das Gegenteil ergeben. Aber auch im Ultraviolett nimmt, wie die neuen Verss. der Vff. an Hg-Triplets zeigen, jedenfalls bis 2300 Angström die Frequenzänderung mit abnehmender Wellenlänge zu. Für die Auswahl der Hg- und der Al-Linien waren Betrachtungen über den Einfluß der Atomgröße und der verschiebbaren Elektronen des Atoms auf die Frequenzänderung maßgebend. (Ann. der Physik [4] **50**. 419—32. 13/7. [1/5.] Aachen. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

F. Mawrow und **M. Nikolow**, *Über neue Sulfide des Molybdäns.* Es gelang, ein Hydrat des Pentasulfids darzustellen, welches in das wasserfreie Sulfid Mo_2S_5 übergeführt werden kann. Für dieses neue Sulfid schlagen die Vff. den Namen *Molybdänsemipentasulfid* vor. Das Sulfid $Mo_2S_5 \cdot 3H_2O$ erhält man durch Einleiten von H_2S in eine mit Zink reduzierte, 20% H_2SO_4 enthaltende Ammoniummolybdatlsg. Das Pentasulfid ist braunschwarz, erhitzt man es vorsichtig, so scheidet sich zuerst W. aus, und bei höherer Temp. verbrennt es wie Schießpulver u. läßt MoO_3 zurück; es ist unl. in W., l. beim Kochen mit Alkalien oder NH_3 mit braungelblicher Farbe unter H_2S-Entw., mit Alkalisulfiden löst es sich mit kirschroter Farbe; aus dieser Lsg. scheidet sich beim Erkalten ein orangeroter Nd. aus. Die Verb. löst sich beim Erwärmen mit konz. HCl mit grüner Farbe, gibt mit konz. H_2SO_4 eine rotgelbe Fl., die sich unter S-Abscheidung und SO_2-Entw. allmählich grün färbt. Beim Erhitzen des Hydrats auf 135—140° entsteht $Mo_2S_5 \cdot 2H_2O$, beim Erhitzen auf 195—200° verändert es seine Zus., und an Stelle des Schwefels tritt Sauerstoff ein. Beim vorsichtigen Erhitzen von Molybdänsemipentasulfidhydrat im CO_2-Strom entsteht Molybdänsemipentasulfid, Mo_2S_5. Es stellt eine braunschwarze Verb. vor. Bei dem Vers., $Mo_2S_5 \cdot 3H_2O$ im H_2S-Strom zu entwässern, entstand *Trischwefelwasserstoffdimolybdänsemipentasulfid*, $3H_2S \cdot 2Mo_2S_5$, braunschwarze Verb., unl. in H_2O und HCl, swl. beim Kochen in H_2SO_4 mit grünlicher Farbe, l. beim Kochen in Alkalien mit gelblicher Farbe unter Abscheidung einer dunkelgrünen M., die an der Luft blau wird. Schüttelt man die Verb. mit K_2S, so zers. sie sich unter Abscheidung einer dunkelgrünen M., und die überstehende Fl. wird gelb. Die grüne M. wird beim Liegen an der Luft blau. Für die Verb. $3H_2S \cdot 2Mo_2S_5$ nehmen die Vff. die nebenstehende Konstitutionsformel an. (Ztschr. f. anorg. Ch. **95**. 188 bis 193. 16/5. [19/2.] Chem. Staatsinstitut. Sophia [Bulgarien].) JUNG.



A. G. Worthing, *Die wahre Temperaturskala für Wolfram und die Werte seines Emissionsvermögens bei Gluttemperaturen.* Es wurde die Helligkeit eines glühenden, hohlen, zylindrischen Wolframfadens mit kleinen Löchern, der sich in einer Lampenglocke befand, gemessen. Die schwarzen Tempp. wurden nach der Formel von WIEN durch Vergleich mit dem schwarzen Körper gewonnen. Zwischen 1200 und 3200° absol. besteht eine lineare Beziehung zwischen den Emissionsvermögen und den wahren Tempp., derart, daß die Emissionsvermögen der Grenztempp. 0,467, bezw. 0,406 sind. Die Genauigkeit dieser Werte schätzt Vf. auf 1%. Die Helligkeiten von festem u. geschmolzenem Wolfram beim F. sind nahezu gleich. Der F. berechnet sich aus der Helligkeit zu 3630° absol. (Journ. Franklin Inst. **181**. 417—18. März. Nela Research Lab.) BYK.

E. P. Hyde, F. E. Cady und **W. E. Forsythe**, *„Farben-Temperatur"-Skalen für Wolfram und Kohlenstoff.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Unter Farbentemp. eines festen Körpers verstehen die Vff. die Temp. eines schwarzen Körpers, bei der seine Strahlung der des in Rede stehenden festen Körpers in der Farbe gleicht, oder, wenn dies bei keiner Temp. der Fall ist, diejenige Temp. des schwarzen Körpers, bei der das Verhältnis der Intensitäten zweier willkürlich gewählten Spektralfarben bei diesem das gleiche ist wie bei dem festen Körper. Die Farbentemp. gibt für die wahre Temp. des festen Körpers eine obere Grenze, wie seine schwarze Temp. eine untere Grenze gibt. Für Wo wird die Farbentemp. im Vergleich mit der wahren und schwarzen Temp., für C im Vergleich mit der schwarzen Temp. bestimmt. Die totale Strahlung hängt für Wo von der Farbentemp. gemäß der Formel ab: $E = AT_c^{4,93}$ und für C nach der Formel: $E = BT_c^{4,13}$. Dabei ist E die totale Strahlung, T_c die Farbentemp., A und B sind Konstanten. (Journ. Franklin Inst. **181**. 418—20. März. Nela Research Lab.) BYK.

H. Dießelhorst, H. Freundlich und **W. Leonhardt**, *Die Doppelbrechung des Vanadinpentoxydsols.* (ELSTER- u. GEITEL-Festschrift 453—78. — C. **1916**. I. 243.) BYK.

J. Temminck Groll, *Darstellung von kolloidalen Goldlösungen.* Vf. reduziert Goldchlorid mit H_2O_2. (Chemisch Weekblad **13**. 617—22. 27/5. [April.] Amsterdam. Physiol. Lab. d. Univ.) BYK.

S. Piña de Rubies, *Über die Gegenwart von Nickel im gediegenen Platin.* Die Platine von Kitlim, Iss, Taguil, Jow, Omoutnaia, Sosnowka, Kamenouchky, Koswa, Choco u. Ronda enthalten, wie Vf. auf spektroskopischem Wege feststellen konnte, Ni in wägbarer Menge. Die eisenreichen Platine gaben das Spektrum des Ni mit besonderer Deutlichkeit. Die quantitative Best. des Ni-Gehaltes sämtlicher Platine wird ergeben, ob ein bestimmtes Verhältnis zwischen dem Fe- und Ni-Gehalt der Platinmetalle vorhanden ist. Bisher wurde die Ggw. von Ni nur im Platin von Nischne-Taguilsk und Iss beobachtet. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **41**. 475 bis 478. 15/6. [Febr.] Madrid. Physikal. Unters.-Lab.) DÜSTERBEHN.

A. Gutbier und **C. Fellner**, *Untersuchungen über Palladium.* Nach Verss. von **C. Fellner, J. Kräuter, F. Falco, A. Krell, Fr. Schulz** und **M. Woernle**. Es wurde erneut konstatiert, daß nur die primären aliphatischen Amine neben den aliphatischen Diaminen zur B. von *Derivaten des Vauquelinschen Salzes* befähigt sind. Die bereits früher mitgeteilte Reihe wurde durch Darst. des Chlorids und Bromids der von i-Propylamin, n-Butylamin und i-Amylamin sich ableitenden Einlagerungsverbb. ergänzt. Es wurden rosenrote, verfilzte Nädelchen gewonnen, die man mit k. W. waschen konnte. Bei der krystallographischen Unters. ergab sich weiter

nichts, als daß die feinen Kryställchen Doppelbrechung u. manchmal auch schiefe Auslöschung zu einigen scharfen Kantenbegrenzungen aufweisen. Von *Palladodiamminderivaten* wurden Chloride, Bromide, Jodide und auch Nitrate, und zwar von Pyridin und α-Picolin, dargestellt. Die Chloride sind hellgelb, die Bromide dunkelgelb, die Jodide bräunlichgelb. Alle zeigen die merkwürdige Eigenschaft, sich in konz. wss. Ammoniak zu farblosen Flüssigkeiten aufzulösen und sich dabei in das Palladodiamminhalogenid zu verwandeln. Die *Tetrahalogenosalze* wurden in gut krystallisierenden Substanzen gewonnen. Die Beständigkeit dieser *Tetrahalogenopalladoate* ist im allgemeinen so gut, daß die Präparate lufttrocken analysiert werden konnten. Von Hexahalogenosalzen wurden die der aliphatischen Ammoniumverbb. und die der Pyridinium- und Chinoliniumderivate als tieffarbige, meist wenig gut ausgebildete Kryställchen gewonnen, die meist beständig, in k. W. schwer und nur unter Zers. l., von h. W. spontan zerlegt u. von wss. Ammoniak unter lebhafter N-Entw. reduziert werden.

Experimenteller Teil. *I. Tetrachloropalladoate: Tetramethylammoniumtetrachloropalladoat*, $[(CH_3)_4 \cdot N]_2PdCl_4$, aus den gel. Bestandteilen bei höherer Konz. auf Zusatz eines Tropfens A.; dunkelbraunrote Krystalle, zeigt Pleochroismus von Gelbbraun zu Rosenrot, ist aber ohne deutliche Außenbegrenzung. Das kompakte Gebilde ist zweiachsig, die Auslöschungsschiefe beträgt 15°. — *i-Propylammoniumtetrachloropalladoat*, $C_6H_{20}N_2PdCl_4$, durch Mischung der gel. Bestandteile, verhältnismäßig wl., braunrote, lebhaft glitzernde Blättchen aus verd. HCl. — *n-Butylammoniumtetrachloropalladoat*, $C_8H_{24}N_2PdCl_4$, glitzernde, dunkelrotbraune Blättchen. — *Di-i-Butylammoniumtetrachloropalladoat*, $C_{16}H_{40}N_2PdCl_4$, rosarote, dünne Blättchen, zeigten in polarisiertem Licht Pleochroismus von Rosa zu Gelb u. scheinen parallel auszulöschen. — *Allylammoniumtetrachloropalladoat*, $C_6H_{16}N_2PdCl_4$, sehr unregelmäßig begrenzte, schwach doppelbrechende, bräunlichrote Krystalle, die parallel zu einigen senkrecht aufeinanderstehenden Spaltrissen auslöschen. — *i-Amylammoniumtetrachloropalladoat*, $C_{10}H_{28}N_2PdCl_4$, entsteht sowohl bei Einw. von i-Amylammoniumchlorid, als auch von alkoh. Lsg. von i-Amylamin auf Wasserstoffpalladochlorid in salzsaurer Lsg., glänzende, fuchsrote Blättchen, optisch-einachsige Krystalle mit starker Doppelbrechung. — *Di-i-Amylammoniumtetrachloropalladoat*, $C_{20}H_{48}N_2PdCl_4$. aus dem Gemisch der Bestandteile, braunrote, optisch-zweiachsige Krystalle. — *Tri-i-amylammoniumtetrachloropalladoat*, $C_{30}H_{68}N_2PdCl_4$, rotbraune Krystalle, unregelmäßig ausgebildete Blättchen. — *Guanidiniumtetrachloropalladoat*, $C_2H_{12}N_6PdCl_4$, dunkelrotbraune Tafeln. — *Benzylaniliniumtetrachloropalladoat*, $C_{20}H_{28}N_2PdCl_4$, gelbbraune Krystalle, optisch-zweiachsig, zeigen Pleochroismus von Orange zu Grün. — *o-Chloraniliniumtetrachloropalladoat*, $C_{12}H_{14}Cl_2N_2PdCl_4$, dunkelorangerote Krystalle, optisch-zweiachsige, unsymm. gebaute flache Tafeln. — *m-Chloraniliniumtetrachloropalladoat*, $C_{12}H_{14}Cl_2N_2PdCl_4$, hellbraune, glänzende Blättchen, aus A., krystallographisch undefinierbar, weisen schwache Doppelbrechung auf. — *p-Chloraniliniumtetrachloropalladoat*, $C_{12}H_{14}Cl_2N_2PdCl_4$, dunkelorangefarbene, glänzende Blättchen, krystallographisch undefinierbar. — *o-Bromaniliniumtetrachloropalladoat*, $C_{12}H_{14}Br_2N_2PdCl_4$, gelbbraune Krystalle, weisen Pleochroismus von Gelbgrün zu Rötlich und starke Doppelbrechung auf, optisch-zweiachsig und wahrscheinlich monoklin. — *m-Bromaniliniumtetrachloropalladoat*, $C_{12}H_{14}Br_2N_2PdCl_4$, orangerote, dünne Nädelchen, aus HCl und etwas A. — *p-Bromaniliniumtetrachloropalladoat*, $C_{12}H_{14}Br_2N_2PdCl_4$, orangebraune, lange Nadeln aus A., pseudohexagonale Form, prismatische Nadeln, löschen parallel aus, gehören wahrscheinlich dem rhombischen System an. — *o-Nitraniliniumtetrachloropalladoat*, $C_{12}H_{14}N_2O_4PdCl_4$, braune, spitze Kryställchen, zersetzen sich leicht. — *m-Nitraniliniumtetrachloropalladoat*, $C_{12}H_{14}N_2O_4 \cdot PdCl_4$, glänzende, hellbraune Blättchen, erleiden beim Umkrystallisieren Zers. — *p-Nitraniliniumtetrachloropalladoat*, $C_{12}H_{14}N_2O_4PdCl_4$, dunkelbraune, schillernde

Blättchen. — *Tribenzylammoniumtetrachloropalladoat*, $C_{12}H_{44}N_2PdCl_4$, dunkelorangebraune Krystalle, optisch-zweiachsig, löschen parallel zu den Kanten aus. — *Dimethyl-o-toluidiniumtetrachloropalladoat*, $C_{18}H_{28}N_2PdCl_4$, braunrote Krystalle aus A., zeigen Pleochroismus von Gelb zu Grün, sind optisch-zweiachsig, zeigen Auslöschung. — *Xylidinium-1,2,4-tetrachloropalladoat*, $C_{16}H_{24}N_2PdCl_4$, hellbraune, kleine Nadeln aus verd. HCl. — *Xylidinium-1,3,4-tetrachloropalladoat*, $C_{16}H_{24}N_2PdCl_4$, braune Nädelchen. — *Xylidinium-1,4,5-tetrachloropalladoat*, $C_{16}H_{24}N_2PdCl_4$, tiefbraune, verfilzte, glänzende Nädelchen. — *Pseudocumidiniumtetrachloropalladoat*, $C_{18}H_{28}N_2PdCl_4$, äußerst feines, braunes Krystallpulver. — *Toluylendiammonium-1,2,4-tetrachloropalladoat*, $C_7H_{12}N_2PdCl_4$, mikrokrystallinisches, braunes Pulver. — *Methyldiphenylammoniumtetrachloropalladoat*, $C_{26}H_{22}N_2PdCl_4$, braunschwarze Blättchen. — *o-Phenetidiniumtetrachloropalladoat*, $C_{16}H_{24}O_2N_2PdCl_4$, bräunlichgraue Blättchen, leicht zersetzlich. — *p-Phenetidiniumtetrachloropalladoat*, $C_{16}H_{24}O_2N_2PdCl_4$, dunkelbraune, längliche, lebhaft glitzernde Krystalle. — *β-Picoliniumtetrachloropalladoat*, $C_{12}H_{16}N_2 \cdot PdCl_4$, dunkelbraunrote, glänzende, tafelförmige Krystalle, die Pleochroismus von Grün zu Purpurn zeigen, optisch-zweiachsig. — *Lutidiniumtetrachloropalladoat*, $C_{14}H_{20}N_2PdCl_4$, dünne, dunkelrotbraune Tafeln mit Pleochroismus von Rot zu Grün. — *Kollodiniumtetrachloropalladoat*, $C_{16}H_{24}N_2PdCl_4$, dunkelrotbraune Krystalle, optisch-zweiachsig, mit Pleochroismus von Braun zu Gelb. — *Piperidiniumtetrachloropalladoat*, $C_{10}H_{24}N_2PdCl_4$, dunkelrotbrauner Nd. — *i-Chinoliniumtetrachloropalladoat*, $C_{18}H_{16}N_2 \cdot PdCl_4$, hellrötliche Nadeln.

II. Hexachloropalladeate: Dimethylammoniumhexachloropalladeat, $C_4H_{16}N_2PdCl_6$, $[(CH_3)_2 \cdot NH_2]_2PdCl_6$, durch Sättigung der Wasserstoffpalladochloridlsg. bei gewöhnlicher Temp. mit Chlor und Einw. der salzsauren Lsg. des Ammoniumhalogenids leuchtendrot, äußerst feine Blättchen, ziemlich unbeständig. — *Trimethylammoniumhexachloropalladeat*, $C_6H_{20}N_2PdCl_6$, entsteht ebenso, feines dunkelrotes Krystallpulver. — *Tetramethylammoniumhexachloropalladeat*, $C_8H_{24}N_2PdCl_6$, durch vorsichtige Einw. von Chlor auf die halogenwasserstoffsaure Lsg. des Tetrahalogenids. — *Diäthylammoniumhexachloropalladeat*, $C_8H_{24}N_2PdCl_6$, B. analog der Dimethylverb., glitzernde, rote Nädelchen. — *Triäthylammoniumhexachloropalladeat*, $C_{12}H_{32}N_2PdCl_6$, leuchtendrote Krystallaggregate. — *Tetraäthylammoniumhexachloropalladeat*, $C_{16}H_{40}N_2 \cdot PdCl_6$, rote Blättchen und Nädelchen. — *i-Propylammoniumhexachloropalladeat*, $C_6H_{20}N_2PdCl_6$, aus der Tetrachlorverb. durch Einw. von Chlor. — *Dipropylammoniumhexachloropalladeat*, $C_{12}H_{32}N_2PdCl_6$, lebhaft glänzende, purpurrote Blättchen. — *Tripropylammoniumverb.*, $C_{18}H_{44}N_2PdCl_6$, schmutzigrote, winzigkleine Nädelchen. — *n-Butylammoniumverb.*, $C_8H_{24}N_2PdCl_6$, aus der Tetrachlorverb. glitzernde, bräunlichrote, feine Blättchen. — *Di-i-Butylammoniumverb.*, $C_{16}H_{40}N_2PdCl_6$, aus dem Ammoniumchlorid und der mit Chlor gesättigten Wasserstoffpalladochloridlösung, glänzende, rotbraune Blättchen. — *Tri-i-Butylammoniumverb.*, $C_{24}H_{56}N_2PdCl_6$, rotbraune, glitzernde Blättchen. — *i-Amylammoniumverb.*, $C_{10}H_{28}N_2PdCl_6$, pupurrotes, unregelmäßiges Krystallpulver. — *Di-i-Amylammoniumverb.*, $C_{20}H_{48}N_2PdCl_6$, tiefrote Kryställchen. — *Tri-i-Amylammoniumverb.*, $C_{30}H_{68}N_2PdCl_6$, braunrote, Kryställchen. — *β-Picoliniumverb.*, $C_{12}H_{16}N_2PdCl_6$, leuchtendpurpurroter, krystallinischer Nd., das einzige Hexachlorosalz, das auch der krystallographischen Unters. zugänglich war. — *Lutidiniumverb.*, $C_{14}H_{20}N_2PdCl_6$, bräunlichrote, glitzernde Nädelchen. — *Kollidiniumverb.*, $C_{16}H_{24}N_2PdCl_6$, roter, aus kleinen Nädelchen bestehender Nd. — *i-Chinoliniumverb.*, $C_{18}H_{16}N_2PdCl_6$, lebhaftrote, glitzernde Nädelchen.

III. Tetrabromopalladoate: Tetramethylammoniumtetrabromopalladoat, $[(CH_3)_4 \cdot N]_2 \cdot PdBr_4$, beim Vermischen der Bestandteile erhalten, glitzernde, rotbraune, winzigkleine Nädelchen. — *i-Propylammoniumverb.*, $C_6H_{20}N_2PdBr_4$, glänzende, dunkelrotbraune Blättchen. — *n-Butylammoniumverb.*, $C_8H_{24}N_2PdBr_4$, rotbraune Blättchen. — *Di-i-Butylammoniumverb.*, $C_{16}H_{40}N_2PdBr_4$, braunrote, dünne, glänzende Blättchen.

Tri-i-Butylammoniumverb., $C_{24}H_{56}N_2PdBr_4$, ziemlich große, vollkommen unregelmäßig ausgebildete, bronzeähnlich glänzende Blättchen, die sich leicht zersetzen. — *Allylammoniumverb.*, $C_6H_{16}N_2PdBr_4$, matte, dunkelbraune Blättchen, die sich beim Umkrystallisieren zersetzen. — *i-Amylammoniumverb.*, $C_{16}H_{28}N_2PdBr_4$, dunkelrotbraune, Blättchen. — *Di-i-Amylammoniumverb.*, $C_{20}H_{49}N_2PdBr_4$, braune, breite, unregelmäßig ausgebildete Blättchen. — *Tri-i-Amylammoniumverb*, $C_{30}H_{68}N_2PdBr_4$, dunkelrotbraune Blättchen. — *Guanidiniumverb.*, $C_2H_{12}N_6PdBr_4$, tiefrote Nadeln, die Löslichkeit dieses Salzes ist hervorragend groß, im Gegensatz zu den anderen Verbb. — *m-Chloraniliniumverb.*, $C_{12}H_{14}Cl_2N_2PdBr_4$, aus dem Chlorosalz durch Kochen mit konz. HBr, dunkelkupferrote, dünne unregelmäßige Blättchen. — *o-Bromaniliniumverb.*, $C_{12}H_{14}Br_2N_2PdBr_4$, dunkelroter, krystallinischer Nd., optisch-zweiachsige Krystalle des monoklinen Systems. — *m-Bromaniliniumverb.*, $C_{12}H_{14}Br_2N_2PdBr_4$, aus dem Tetrachlorosalz durch Kochen mit konz. HBr, dunkelfuchsrote Nadeln aus A., die Krystalle zeigen Pleochroismus von Rot zu Gelb und starke Doppelbrechung, sind monokiinprismatisch. — *Dimethyl-o-toluidiniumverb.*, $C_{18}H_{28}N_2PdBr_4$, dunkelrote Krystalle. — *Xylidinium-1,2,4-verb.*, $C_{16}H_{24}N_2PdBr_4$, prächtig glitzernde, rotbraune Blättchen. — *Xylidinium-1,3,4-verb.*, $C_{16}H_{24}N_2PdBr_4$, unregelmäßige braunrote Blättchen. — *Xylidinium-1,4,5-verb.*, $C_{16}H_{24}N_2PdBr_4$, dunkelrotbraune Blättchen. — *Pseudocumidiniumverb.*, $C_{18}H_{28}N_2PdBr_4$, dunkelrotbraune Blättchen. — *β-Picoliniumverb.*, $C_{12}H_{16}N_2PdBr_4$, dunkelrote Krystalle. — *Lutidiniumverb.*, $C_{14}H_{20}N_2PdBr_4$, kleine, harte, dunkelrotbraune Krystalle. — *Piperidiniumverb.*, $C_{10}H_{24}N_2PdBr_4$, dunkelrote Krystalle. — *i-Chinoliniumverb.*, $C_{18}H_{16}N_2PdBr_4$, rotbraune Kryställchen.

IV. Hexabromopalladeate: Dimethylammoniumhexabromopalladeat, $[(CH_3)_2 \cdot NH_2]_2 \cdot PdBr_6$, kleine Nädelchen. — *Trimethylammoniumverb.*, $C_6H_{20}N_2PdBr_6$, tiefdunkelgrüne Nädelchen und Blättchen. — *Tetramethylammoniumverb.*, $C_8H_{24}N_2PdBr_6$, tiefdunkelgrüne, schwarze Nädelchen. — *Diäthylammoniumverb.*, $C_8H_{24}N_2PdBr_6$, bläulichgrüne Nädelchen. — *Triäthylammoniumverb.*, $C_{12}H_{32}N_2PdBr_6$, tiefgrüne Nädelchen und Blättchen. — *Tetraäthylammoniumverb.*, $C_{16}H_{40}N_2PdBr_6$, schwarzgrüne, glitzernde Nädelchen. — *i-Propylammoniumverb.*, $C_6H_{20}N_2PdBr_6$, dunkelgrüne, bläuliche Nädelchen. — *Dipropylammoniumverb.*, $C_{12}H_{32}N_2PdBr_6$, dunkelgrüne Blättchen. — *Tripropylammoniumverb.*, $C_{18}H_{44}N_2PdBr_6$, schwarzgrüne, feine, verfilzte Nädelchen. — *n-Butylammoniumverb.*, $C_8H_{24}N_2PdBr_6$, schwarze, feine, glitzernde Nädelchen. — *Di-i-Butylammoniumverb.*, $C_{16}H_{40}N_2PdBr_6$, tiefschwarzblaue, verfilzte Nädelchen oder dunkelgrüne, glitzernde Blättchen. — *Tri-i-Butylammoniumverb.*, $C_{24}H_{56}N_2PdBr_6$, schwarzgrüne, ziemlich unbeständige Nädelchen. — *i-Amylammoniumverb.*, $C_{10}H_{28}N_2PdBr_6$, tiefgrüne Blättchen. — *Di-i-Amylammoniumverb.*, $C_{20}H_{48}N_2 \cdot PdBr_6$, dunkelblaugrüne Nädelchen u. Blättchen. — *Tri-i-Amylammoniumverbindung*, $C_{30}H_{68}N_2PdBr_6$, tiefdunkelgrüne, glitzernde Nädelchen. — *α-Picoliniumverb.*, $C_{12}H_{16}N_2 \cdot PdBr_6$, leicht zersetzliche dunkelblauschwarze, undeutlich ausgebildete Kryställchen. — *β-Picoliniumverb.*, $C_{12}H_{16}N_2PdBr_6$, dunkelbraunschwarze Blättchen. — *Lutidiniumverb.*, $C_{14}H_{20}N_2PdBr_6$, tiefdunkle, fast schwarze Nädelchen. — *Kollidininmverb.*, $C_{16}H_{24}N_2PdBr_6$, dunkler, krystallinischer Nd., zersetzt sich beim Aufbewahren. — *Chinoliniumverb*, $C_{18}H_{16}N_2PdBr_6$, schwarzbraune Nädelchen, die sich beim Aufbewahren zersetzen. — *i-Chinoliniumverb.*, $C_{18}H_{16}N_2PdBr_6$, leicht zersetzliche, bräunliche, bezw. grünlichschwarze Nädelchen.

Derivate des Vauquelinschen Salzes: Alle Prodd. bilden rosenrote, verfilzte Nädelchen, an denen man bei der krystallographischen Unters. Doppelbrechung u. manchmal schiefe Auslöschung zu einigen scharfen Kantenbegrenzungen konstatieren konnte. A. *Chloride: i-Propylaminderivat*, $Pd(C_3H_7 \cdot NH_2)_4Cl_2 \cdot PdCl_2$. — *n-Butylaminderivat*, $C_{16}H_{44}N_2Cl_4Pd_2$. — *i-Amylaminderivat*, $C_{20}H_{52}N_4Cl_4Pd_2$. — B. *Bromide: i-Propylaminderivat*, $C_{12}H_{36}N_4Br_4Pd_2$. — *n-Butylaminderivat*, $C_{16}H_{44}N_4Br_4Pd_2$. — *i-Amylaminderivat*, $C_{20}H_{52}N_4Br_4Pd_2$.

Palladodiamminderivate. Die Darst. erfolgte auf folgenden Wegen: a) Das Derivat des VAUQUELINschen Salzes wurde unter schwachem Erwärmen in einen nicht zu großen Überschuß des betreffenden Amins gelöst u. das Halogenid durch konz. Halogenwasserstoffsäure ausgefällt, b) Einw. von wenig Wasserstoffpalladohalogenidlsg. auf die im Überschuß angewandte wss. Lsg. des Ammoniumhalogenids in der Wärme, c) durch Kochen der Tetrahalogensalze mit W., d) die freie oder in A. gel. Base wurde mit der Lsg. des Wasserstoffpalladohalogenids versetzt und das Palladodiaminderivat mit konz. Halogenwasserstoffsäure ausgeschieden, e) die durch Schütteln mit feuchtem Silberoxyd aus dem betreffenden Chlorid bereitete Lsg. der freien Palladiumbasen, die selbst nicht isoliert werden konnte, wurde mit konz. Halogenwasserstoffsäure, resp. zur Darst. der Nitrate mit verd. HNO_3 versetzt.

Pallado-i-propylaminchlorid, $Pd(C_3H_7 \cdot NH_2)_2Cl_2$. Darst. nach a), hellgelber, mikrokrystallinischer Nd. — *Palladodipropylaminchlorid*, $C_{12}H_{30}N_2Cl_2Pd$. Darst. nach a), hellgelbe, feine Kryställchen. — *Pallado-n-butylaminchlorid*, $C_8H_{22}N_2Cl_2Pd$. Darst. nach a), hellgelbes, mitrokrystallinisches Pulver. — *Palladodi-i-butylaminchlorid*, $C_{16}H_{38}N_2Cl_2Pd$. Darst. nach d), hellgelbes, aus feinsten Blättchen bestehendes Krystallpulver. — *Pallado-i-amylaminchlorid*, $C_{16}H_{26}N_2Cl_2Pd$. Darst. nach a), hellgelbe Blättchen. — *Palladodi-i-amylaminchlorid*, $C_{20}H_{46}N_2Cl_2Pd$. Darst. nach d), hellgelbe, feine Nädelchen. — *Palladobenzalanilinchlorid*, $C_{26}H_{22}N_2Cl_2Pd$, aus Benzalaniliniumchlorid u. Wasserstoffpalladochlorid in Ggw. von verd. HCl, graugelbe, sehr dünne, optisch-zweiachsige Lamellen. — *Pallado-o-nitranilinchlorid*, $C_{12}H_{12}N_4O_2Cl_2Pd$. Darst. nach c), gelber, mikrokrystallinischer Nd. — *Pallado-m-nitranilinchlorid*, $C_{12}H_{12}N_4O_2Cl_2$. Darst. nach c), hellgelbe, kleine Krystalle. — *Pallado-p-nitranilinchlorid*, $C_{12}H_{12}N_4O_2Cl_2Pd$. Darst. nach c), goldgelbes, mikrokrystallinisches Pulver. — *Palladoxylidin-1,2,4-chlorid*, $C_{16}H_{22}N_2Cl_2$. Darst. nach c) oder d), sehr kleine, goldgelbe Nädelchen. — *Palladoxylidin-1,3,4-chlorid*, $C_{16}H_{22}N_2Cl_2Pd$. Darst. nach c) oder d), feine, goldgelbe Kryställchen. — *Palladoxylidin-1,4,5-chlorid*, $C_{16}H_{22}N_2Cl_2Pd$. Darst. nach c) oder d), gelbes, mikrokrystallinisches Pulver. — *Palladotoluylendiamin-1,2,4-chlorid*, $C_7H_{10}N_2Cl_2Pd$. Darst. nach c), goldgelbe, spießige Krystalle. — *Palladotoluylendiamin-1,3,4-chlorid*, $C_7H_{10}N_2Cl_2Pd$, goldgelbe, glänzende Blättchen. — *Pallado-p-phenetidinchlorid*, $C_{16}H_{22}O_2N_2Cl_2Pd$. Darst. nach c), gelbes, mikrokrystallinisches Pulver. — *Pallado-β-picolinchlorid*, $C_{12}H_{14}N_2Cl_2Pd$. Darst. nach c) und d), hellgelber, mikrokrystallinischer Nd., Prismen. — *Palladolutidinchlorid*, $C_{14}H_{18}N_2Cl_2Pd$. Darst. nach d) u. c), gelber, mikrokrystallinischer Nd. — *Palladokollidinchlorid*, $C_{16}H_{22}N_2Cl_2Pd$. Darst. nach d) u. c), gelbe, sehr kleine Kryställchen. — *Palladopiperidinchlorid*, $C_{10}H_{22}N_2Cl_2Pd$. Darst. nach d), gelbe, glänzende Krystalle, die bei gekreuzten Nicols schwachanisotrope Eigenschaften zeigen. — *Pallado-i-chinolinchlorid*, $C_{18}H_{14}N_2Cl_2Pd$. Darst. nach c), gelbe, durchsichtige Nädelchen, die parallel zu den Längskanten auslöschen. — *Pallado-i-propylaminbromid*, $C_6H_{18}N_2Br_2Pd$. Darst. nach a), d) u. e), gelber, mikrokrystallinischer Nd. — *Palladodipropylaminbromid*, $C_{12}H_{30}N_2Br_2Pd$. Darst. nach d) u. e), gelbe, sehr kleine Nädelchen. — *Pallado-n-butylaminbromid*, $C_8H_{22}N_2Br_2Pd$. Darst. nach d) u. e), mikrokrystallinisches, gelbes Pulver. — *Palladodi-i-butylaminbromid*, $C_{16}H_{38}N_2Br_2Pd$. Darst. nach e), gelbe Blättchen u. Nädelchen. — *Pallado-i-amylaminbromid*, $C_{10}H_{26}N_2Br_2Pd$. Darst. nach d) u. e), mikrokrystallinische, gelbe Masse. — *Palladodi-i-amylaminbromid*, $C_{20}H_{46}N_2Br_2$. Darst. nach e), sehr kleine, gelbe Blättchen. — *Palladoxylidin-1,2,4-bromid*, $C_{16}H_{22}N_2Br_2Pd$. Darst. nach c) u. d), lebhaft, glitzernde, goldgelbe Nädelchen. — *Palladoxylidin-1,3,4-bromid*, $C_{16}H_{22}N_2 \cdot Br_2Pd$. Darst. nach c) und d), feine, dunkelgoldgelbe Kryställchen. — *Palladoxylidin-1,4,5-bromid*, $C_{16}H_{22}N_2Br_2Pd$. Darst. nach c) u. d), sehr kleine, dunkelgelbe, glitzernde Nadeln. — *Palladotoluylendiamin-1,3,4-bromid*, $C_7H_{10}N_2Br_2Pd$, hellbraune, glänzende Blättchen. — *Pallado-β-picolinbromid*, $C_{12}H_{14}N_2Br_2$. Darst. nach e), feine,

gelbe Blättchen. — *Palladolutidinbromid*, $C_{14}H_{18}N_2Br_2Pd$. Darst. nach e), kleine, dunkelgelbe Blättchen. — *Palladokolloidinbromid*, $C_{16}H_{22}N_2Br_2Pd$. Darst. nach e), winzigkleine, dunkelgoldgelbe Blättchen. — *Palladopiperidinbromid*, $C_{10}H_{23}N_2Br_2Pd$. Darst. nach e), gelber, krystallinischer Nd. — *Pallado-i-chinolinbromid*, $C_{18}H_{24}N_2Br_2Pd$. Darst. nach c), bräunliche, feine Blättchen. — Die Jodide wurden alle nach e) dargestellt. — *Pallado-i-propylaminjodid*, $C_6H_{18}N_2J_2Pd$, bräunlichgelbe Blättchen. — *Pallado-n-butylaminjodid*, $C_8H_{22}N_2J_2Pd$, bräunlichgelbes, mikrokrystallinisches Pulver. — *Pallado-i-amylaminjodid*, $C_{10}H_{26}N_2J_2Pd$, braungelbe, feine, dünne Blättchen. — *Palladopyridinjodid*, $C_{10}H_{10}N_2J_2Pd$, schweres, dunkelgelbes, mikrokrystallinisches Pulver. — *Pallado-α-picolinjodid*, $C_{12}H_{14}N_2J_2Pd$, graugelbes, mikrokrystallinisches Pulver. — *Pallado-β-picolinjodid*, $C_{12}H_{14}N_2J_2Pd$, bräunlichgelbe, winzige Kryställchen. — *Palladolutidinjodid*, $C_{14}H_{18}N_2J_2Pd$, dünne, tiefbraungelbe Blättchen. — *Palladokollidinjodid*, $C_{16}H_{22}N_2J_2Pd$, kleine, dünne, tiefbraungelbe Blättchen. — *Palladopiperidinjodid*, $C_{10}H_{22}N_2J_2Pd$, graues, mikrokrystallinisches Pulver. — *Palladopyridinnitrat*, $C_{10}H_{10}N_4O_6Pd$, goldgelbe, krystallinische M. — *Pallado-α-picolinnitrat*, $C_{12}H_{14}N_4O_6Pd$, goldgelbe, körnigkrystallinische M. (Ztschr. f. anorg. Ch. **95**. 129—68. 16/5. [5/2.] Lab. f. Elektrochem. u. techn. Chem. Techn. Hochschule. Stuttgart.) JUNG.

A. Gutbier und **C. Fellner**, *Über eine neue Klasse von Palladiumverbindungen Trichloro- und Tribromopalladoate.* Bei dem Vers., die Anlagerungsverb. von Palladochlorid mit Di-i-butylammoniumchlorid herzustellen, erhielten die Vff. bei zwei verschiedenen Verss. zwei vollkommen verschiedene Prodd. Das eine Mal entstand hellrotes *Di-i-butylammoniumchloropalladoat*, $[(C_4H_9)_2 \cdot NH_2]_2PdCl_4$, das andere Mal dunkelbraune Krystalle von einem *Trichlorosalz*, $[(C_4H_9)_2 \cdot NH_2]PdCl_3$. Die Unters. lehrte, daß das Ergebnis nicht vom Mengenverhältnis der Mischung, sondern von der Konz. und der Temp. abhängt. Die nachfolgend beschriebenen *Trihalogenopalladoate* wurden aus verd. Lsgg. der Bestandteile durch langsam erfolgende Krystallisation bei gewöhnlicher Temp. erhalten. Sie stellen glänzende, dunkelfarbige, oft recht gut ausgebildete Krystalle dar, die sich meistens ohne Zers. aus den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren oder aus A. umkrystallisieren ließen und beim Aufbewahren beständig waren.

Tripropylammoniumtrichloropalladoat, $[(C_3H_7)_3 \cdot NH]PdCl_3$, dunkelbraune Tafeln, welche Pleochroismus von Hell- zu Dunkelbraun zeigen und zu einer Kante auslöschen, optisch zweiachsig. — *Di-i-butylammoniumverb.*, $C_8H_{20}NPdCl_3$, dunkelbraune Krystalle. — *Tri-i-butylammoniumverb.*, $C_{12}H_{28}NPdCl_3$, erdig braune Blättchen mit Pleochroismus von Gelb zu Braun. — *Guanidiniumtrichloropalladoat*, $CN_3H_6PdCl_3$, dunkelrote Krystalle, optisch zweiachsig. — *Amidoguanidiniumverb.*, $CH_7N_4PdCl_3$, rotbraune Drusen, die sich nach einiger Zeit zers. — *Benzyläthylammoniumverb.*, $C_9H_{12}NPdCl_3$, fuchsrote, metallisch glänzende Krystalle. — *Tetraäthylammoniumtribromopalladoat*, $[(C_2H_5)_4 \cdot N]PdBr_3$, dunkelbraune Krystalle aus A. — *Tripropylammoniumverb.*, $C_9H_{22}NPdBr_3$, dunkelbraune Krystalle. — *Kollidiniumverb.*, $C_8H_{12}NPdBr_3$, dunkelbraune, optisch zweiachsige Krystalle. — *Tribenzylverb.*, $C_{21}H_{22}NPdBr_3$, dunkelbraune Krystalle aus A., optisch zweiachsig. (Ztschr. f. anorg. Ch. **95**. 169—76. 16/5. [5/2.] Lab. f. Elektrochemie u. Techn. Chemie. Techn. Hochschule. Stuttgart.) JUNG.

A. Gutbier, *Über die Oxyde des Rutheniums.* Nach Verss. von **G. A. Leuchs** und **H. Wiessmann**. Frühere Verss. (Ztschr. f. anorg. Ch. **45**. 243; C. **1905**. II. 107) wurden nachgeprüft; dabei hat sich ergeben, daß bei der *Reduktion von Rutheniumtetroxyd mittels Alkohol* sehr wahrscheinlich kein Prod. von konstanter Zus. entsteht. Sicherlich läßt sich ein solches Prod., wenn es überhaupt gebildet

wird, nicht in reinem Zustand isolieren. Alles spricht dagegen, daß es sich, wie CLAUS angenommen hat, um $Ru(OH)_3$ handelt, alles spricht dafür, daß ein höheres Oxyd oder ein Gemisch höherer Rutheniumsauerstoffverbb. entsteht, keinesfalls entsteht $Ru_2O_5, 2H_2O$, wie DERBAY u. JOLY (C. r. d. l'Acad. des sciences **106**. 328 und 1494) behaupten. Alle bei der Reduktion entstehenden Präparate gehen beim Erhitzen im Sauerstoffstrom oder schon an der Luft in das Dioxyd RuO_2 über. Ebenso bildet sich auch bei der *Einw. von Alkohol auf Kaliumruthenatlsg.* kein einheitliches Oxyd; es entstehen ebenfalls Gemische von Rutheniumsauerstoffverbb. Auch bei *Einw. von HNO_3 auf Kaliumruthenat* entsteht ein Gemenge verschiedener Oxyde, und bei *Einw. von Alkali auf Wasserstoffruthenichlorid* entstehen Gemenge von wasserreicheren und wasserärmeren Oxyden, die mit Alkali stets verunreinigt sind. (Ztschr. f. anorg. Ch. **95**. 177—87. 16/5. [9/2.] Lab. f. Elektrochemie u. Techn. Chemie. Techn. Hochschule. Stuttgart.) JUNG.

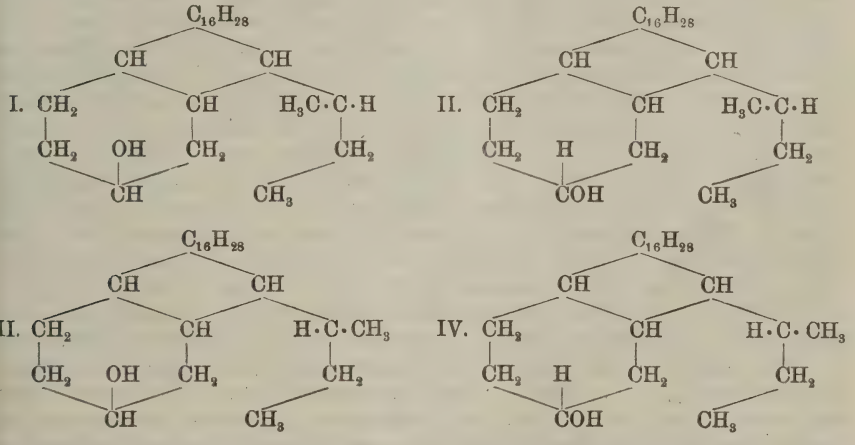
A. Gutbier, *Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Ruthenium.* Nach Verss. von **G. A. Leuchs, H. Wiessmann** und **O. Maisch**. (Vgl. GUTBIER, RANSOHOFF, Ztschr. f. anorg. Ch. **45**. 248; C. **1905**. II. 107.) Verss. über die Einw. von O auf *Ruthenium* in der Hitze ergaben folgendes: Fein verteiltes Ru wird beim Erhitzen durch O lebhaft oxydiert. Das Ru nimmt durchschnittlich höchstens 31,15% O auf, d. h. ungefähr die Menge, die sich für die B. von *Rutheniumdioxyd* berechnet (31,5%). Verss., diese Fehlergrenze möglichst klein zu halten, scheiterten daran, daß infolge Verflüchtigung von Rutheniumtetroxyd der Endpunkt der Oxydation bei weiter fortgesetztem Glühen nicht festgestellt werden konnte. Bei allen Tempp. von 700—1000° erhält man als Oxydationsprod. dieselbe Verb., RuO_2. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist von der Temperatur in hohem Maße abhängig. Die Verflüchtigung von Ru als Tetroxyd beginnt oberhalb 600° und steigert sich mit der Temperaturzunahme; sie ist bei 1200° etwa 4000 Mal so groß als bei 700°. Teile des flüchtigen Tetroxyds zerfallen an den kälteren Stellen des App. An den etwa 500° heißen Rohrteilen wurde die ringförmige Abscheidung von blauen Dioxydkryställchen beobachtet und an noch kühleren Stellen die Abscheidung von amorpher, schwarzer Substanz (vgl. DEBRAY, JOLY, C. r. d. l'Acad. des sciences **106**. 328. 1494). Bei großer Geschwindigkeit des O-Stromes gelangen Spuren von Dioxyd in Form blauer, sehr feiner Blättchen selbst in die Vorlage. Metallisches Ru wird bei ca. 800° weitgehend verändert, verliert seine feinblätterige Form und wird kompakt und matt. Das schon einmal bei hohen Tempp. geglühte Ru weist nach Reduktion im H-Strom bei einer zweiten, vollständig gleichen Behandlung mit O eine geringere Oxydationsgeschwindigkeit auf. (Ztschr. f. anorg. Ch. **96**. 182—206. 11/7. [16/4.] Lab. f. Elektrochem. u. techn. Chem. Techn. Hochschule. Stuttgart.) SCHÖNFELD.

Organische Chemie.

Paul Gaubert, *Durch die Sphärolithe mit schraubenförmigem Aufbau hervorgebrachte Zirkularpolarisation.* Zu dem optischen Drehungsvermögen fl. Krystalle liefert Vf. folgende Beobachtungen: 1. Wird eine einfach brechende Fl. doppelbrechend u. optisch negativ (*Cholesterinpropionat, -benzoat* usw.), so überzieht sich das Präparat hautartig mit winzigen, scheinbar schraubenförmig gebauten Sphärolithen, durch welche das Licht rechts gedreht wird. Diese Sphärolithen sind sehr unbeständig und zeigen das Drehungsvermögen nur bei einem Durchmesser von weniger als 0,01 mm. Letzteres verschwindet mit den Sphärolithen. — 2. *Cholesterincaprinat* mit fremden Beimengungen (besonders $^1/_5$ Diphenylamin) gibt Sphärolithe mit schraubenförmigem Bau, welche Zirkularpolarisation und Linksdrehung

bewirken. — 3. Das *Cholesterin* eignet sich zur Demonstration der Rechtsdrehung. Die Substanz liefert im mkr. Präparat aus der Schmelze schraubenförmig oder spiralig gebaute Sphärolithe, welche die Zirkularpolarisation sehr gut zeigen, wenn sie durch rasche Abkühlung oder durch fremde Beimengungen (auch $^1/_{25}$ Anisaldazin) Durchmesser von 0,004—0,02 mm erhalten haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 764—66. [15/5.*].) ETZOLD.

A. Windaus, *Überführung des Cholesterins in Koprosterin.* (*XXIV. Mitteilung zur Kenntnis des Cholesterins.*) (Vgl. WINDAUS, WESTPHALEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1064; C. **1915**. II. 315.) Die Unterss. von UIBRIG und WINDAUS über die Dihydrocholesterine haben sich mit dem β-Cholestanol (I.), dem ε-Cholestanol (II.), dem Koprosterin (III.) und dem Pseudokoprosterin oder δ-Cholestanol (IV.) beschäftigt. I. und II. lassen sich durch Kochen ihrer amylalkoh. Lsgg. mit Na-Amylat ineinander umwandeln und unterscheiden sich nur durch die sterische Anordnung der Hydroxylgruppe an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom; dasselbe gilt für III. und IV. I. und III. unterscheiden sich durch die sterische Anordnung eines Wasserstoffatoms an einem anderen Kohlenstoffatom und haben sich bisher nicht ineinander umwandeln lassen; dasselbe gilt für II. und IV. I. u. III. geben mit Digitonin wenig lösliche Additionsverbb., während II. und IV. mit Digitonin nicht reagieren. Dieses Verhalten ermöglicht eine quantitative Trennung der Alkohole. Die Unterss. über die Dihydrocholesterine bilden die Vorarbeit für die ein physiologisches Interesse bietende *Überführung des Cholesterins in Koprosterin.* Diese Umwandlung, die durch die Fäulnisbakterien des Darmes bewirkt wird, sich aber bisher nicht im Laboratorium durch Reduktionsverf. hat verwirklichen lassen, gelingt bei der Reduktion des Cholesterins mittels Wasserstoff bei 200° in Ggw. von Nickel. Hierbei entsteht ein neues Prod., das *γ-Cholestanol.* Dieses stellt eine Additionsverb. zwischen verschiedenen hydrierten Cholesterinen dar, besteht im wesentlichen aus dem früher beschriebenen Additionsprod. zwischen



1 Mol. β-Cholestanol und 1 Mol. Pseudokoprosterin, ist aber häufig noch komplizierter zusammengesetzt und enthält auch ε-Cholestanol. Eine Trennung der drei Komponenten durch physikalische Mittel gelingt nicht, läßt sich aber mit Hilfe der Digitoninrk. durchführen. Bringt man das γ-Cholestanol unter geeigneten Bedingungen mit Digitonin zusammen, so scheidet sich das Digitonid des β-Cholestanols aus. Nach der Abtrennung des β-Cholestanols verbleibt ein Rückstand, in

welchem sich Pseudokoprosterin und ε-Cholestanol nachweisen lassen. Ersteres wird auf folgendem Wege rein erhalten. Beim Kochen mit Natriumamylat und Amylalkohol lagert sich das ε-Cholestanol zu etwa 90% in β-Cholestanol, das Pseudokoprosterin nur zu etwa 10% in Koprosterin um. β-Cholestanol und Koprosterin lassen sich durch Digitonin entfernen. Man erhält dann ein Filtrat, das nur noch wenig ε-Cholestanol und hauptsächlich Pseudokoprosterin enthält. Durch Wiederholung der Operation kann man das ε-Cholestanol annähernd vollständig entfernen und ein Pseudokoprosterin gewinnen, das von Isomeren praktisch frei ist. Die Umlagerung des Pseudokoprosterins in Koprosterin, die früher mittels Natriumamylat und Amylalkohol bewirkt wurde, wird besser durch Erhitzen mit Natriumäthylat und A. im Autoklaven auf 180° ausgeführt, wobei über 20% Ausbeute an Koprosterin erhalten werden.

Katalytisch sehr wirksames Nickel erhält man, wenn man 30 g Nickelnitrat u. 6 g Traubenzucker in wenig W. langsam in einen zur Rotglut erhitzten Quarztiegel tropfen läßt und das so bereitete, sehr voluminöse Nickeloxyd im Wasserstoffstrom bei 290° reduziert. — *γ-Cholestanol.* Beim Erhitzen von Cholesterin mit dem katalytisch wirksamen Nickel auf 200° unter Einleiten von Wasserstoff. Tafelförmige Gebilde aus A., schm. bei etwa 146°; zeigt die gleichen Farbenrkk., wie β-Cholestanol; ist im Gegensatz zu β-Cholestanol krystallwasserfrei; $[\alpha]_D^{18} = +29{,}90°$ (in trocknem Ä.; c = 2,6306). — *Trennung des γ-Cholestanols in β-, δ- und ε-Cholestanol.* Versetzt man eine h. alkoh. Lsg. von γ-Cholestanol mit einer alkoh. Digitoninlsg., so scheidet sich eine Additionsverb. aus, die beim Extrahieren mit sd. Xylol in Digitonin und *β-Cholestanol* zerlegt wird. Konzentriert man die alkoh. Mutterlauge des Additionsprod., schüttelt wiederholt mit Ä. aus und destilliert den Ä. ab, so erhält man ein Material, das bei der fraktionierten Krystallisation aus Methylalkohol zunächst *ε-Cholestanol* ausscheidet. Nach möglichst vollständiger Abtrennung dieser Verb. hinterbleibt das rohe δ-Cholestanol. Um das noch vorhandene ε-Cholestanol zu entfernen, wird das Rohprod. mit Amylalkohol und Na oder mit Xylol und Na gekocht, u. das entstandene β-Cholestanol mittels Digitonin entfernt. Man erhält so fast völlig reines *δ-Cholestanol*, das sich als identisch mit dem *Pseudokoprosterin* von DORÉE und GARDNER (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1630; C. **1908**. II. 1500) erweist. — *δ-Cholestanol.* Nadeln, F. 116 bis 118°; sll. in Ä. und Chlf., weniger l. in A. u. Aceton; $[\alpha]_D^{18} = +31{,}62°$ (in Chlf.; c = 0,9488). — *δ-Cholestanolacetat*, $C_{29}H_{50}O_2$. Aus δ-Cholestanol und Essigsäureanhydrid. Krystalle, F. 83°. — Das aus δ-Cholestanol mit PCl_5 erhaltene *δ-Cholesterylchlorid*, $C_{27}H_{47}Cl$, gibt mit Na und Amylalkohol das *δ-Cholestan*, das mit dem Koprostan u. dem Pseudocholestan identisch ist. — Bei der Oxydation des δ-Cholestanols mittels Chromsäure in der beim β-Cholestanol (WINDAUS, UIBRIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2387; C. **1914**. II. 920) angegebenen Weise entstehen ein Keton, $C_{27}H_{46}O$, und eine Dicarbonsäure, $C_{27}H_{46}O_4$. — *Keton*, $C_{27}H_{46}O$. Blättchen, F. 61—62°; gibt mit einem aus Koprosterin bereiteten Keton keine Schmelzpunktsdepression. — *Dicarbonsäure*, $C_{27}H_{46}O_4$ (vgl. GARDNER, GODDEN, Biochem. Journ. **7**. 590; C. **1914**. I. 1248). Prismen aus Essigsäure, F. 249°; fast unl. in k. Bzl. — *Dimethylester:* $C_{29}H_{50}O_4$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 61°. — Wie bereits wiederholt erwähnt, ist der Übergang des Koprosterins in Pseudokoprosterin eine umkehrbare Rk.; das Gleichgewicht hängt von dem Lösungsmittel und der Temp. ab. Durch eine Reihe von Verss. wird festgestellt, daß die besten Ausbeuten an Koprosterin erhalten werden, wenn man Pseudokoprosterin mit Natrium und absol. A. im Autoklaven auf 180° erhitzt. Das Koprosterin wird mittels Digitonin gefällt, und das Digitonid mit sd. Xylol extrahiert. — *Koprosterin.* Nadeln aus Methylalkohol, F. 101—102°; $[\alpha]_D^{21} = +23{,}55°$ (in Chlf.; 0,00772 g Substanz in 0,37963 g Lsg.). Das „synthetische" Koprosterin ist frei von Krystallwasser, wäh-

rend das „natürliche" lufttrockne Koprosterin meist einen geringen Gewichtsverlust beim Trocknen bei 100° zeigt. Dies beruht auf der Ggw. geringer Mengen krystallwasserhaltigen β-Cholestanols. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1724—34. 22/7. [4/7.] Göttingen. Allgem. chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Gerhard Grüttner und **Erich Krause**, *Gemischte Bleitetraalkyle vom Typus* $(R^1)_2Pb(R^2)_2$. III. Mitteilung: *Über organische Bleiverbindungen.* (Vgl. S. 311.) Bleitetraalkyle vom Typus $(R^1)_2Pb(R^2)_2$ können aus den Dialkylbleidihalogeniden und Alkylmagnesiumhalogeniden dargestellt werden. Die Dialkylbleidihalogenide sind swl. in Ä. u. zeigen, als trocknes Pulver in die Mg-Verb. eingetragen, starke Neigung, zu Körnern zusammenzubacken. Da sie ferner, namentlich die Bromide, in Berührung mit sd. Ä. langsam in Halogenblei zerfallen, so wird das Endprod. durch einfache Bleitetraalkyle und ungesättigte Bleialkyle verunreinigt. Die Dialkylbleidihalogenide müssen deshalb in besonders reaktionsfähige Form gebracht werden. Das bei der Darst. direkt ausfallende Dihalogenid wird unter Vermeidung des Trockensaugens mit k. Essigester bis zum Verschwinden der Halogenfarbe und mit absol. Ä. gewaschen. Die M. wird dann mit absol. Ä. zu einem Brei angerührt. *Dimethylbleidichlorid* läßt sich in diesem Zustande mit unveränderter Reaktionsfähigkeit aufbewahren. Das *Bromid* muß unmittelbar nach seiner Darst. verbraucht werden. Genau so kann man *Diäthylbleidichlorid* in reaktionsfähigem Zustande erhalten, doch ist es hier ratsam, das Rohprod. aus A. umzukrystallisieren, mit Ä. zu waschen, im Vakuumdunkelexsiccator aufzubewahren und erst vor der Verwendung mit Ä. anzurühren. Nach 8 Tagen ist Diäthylbleichlorid zu Umsetzungen nicht mehr brauchbar. Die Rk. der Dichloride mit Magnesiumhalogenalkyl ist unter diesen Bedingungen nach wenigen Minuten beendet; man erhitzt zweckmäßig noch einige Zeit zum Sieden.

Experimentelles. *Dimethyldi-n-propylblei*, $(CH_3)_2Pb(C_3H_7)_2$, erhalten durch Zugabe von 0,1 Mol. *Dimethylbleidichlorid* in Ä. zu 0,4 Mol. C_3H_7MgCl in Ä. unter Rühren und Kühlung und 1-stünd. Sd. des Gemisches; farbloses Öl; $Kp._{18}$ 77—78° (unkorr.), $D.^{24,4}_4$ 1,6230; $n_D^{23,1} = 1{,}5062$; $n_F - n_C = 0{,}01679$. — *Dimethyldiisobutylblei*, $(CH_3)_2Pb(C_4H_9)_2$; farbloses Öl; $Kp._{13}$ 95,5—96° (unkorr.); $D.^{20,6}_4$ 1,5042; $n_D^{20,4} = 1{,}5023$; $n_F - n_C = 0{,}01585$. — *Dimethyldiisoamylblei*, $(CH_3)_2Pb(C_5H_{11})_2$, B. analog; farbloses Öl; $Kp._{13}$ 122—123° (unkorr.); $D.^{20}_4$ 1,4302; $n_D^{20} = 1{,}5005$; $n_F - n_C = 0{,}01485$. — Diäthylbleidialkyle. — *Diäthyldimethylblei*, $(C_2H_5)_2Pb(CH_3)_2$, erhalten durch Eintragen von 0,1 Mol. *Diäthylbleidichlorid* in absol. äther. Aufschlämmung in 0,3 Mol. CH_3MgCl, ohne Kühlung und 2-stünd. Kochen des Reaktionsprod.; farbloses Öl; $Kp._{13}$ 51°, $Kp._{18}$ 54° (unkorr.); $D.^{20}_4$ 1,7906; $n_D^{20} = 1{,}5177$; $n_F - n_C = 0{,}01785$. — *Diäthyldi-n-propylblei*, $(C_2H_5)_2Pb(C_3H_7)_2$; farbloses Öl; $Kp._{13}$ 105° (unkorr.); $D.^{25}_4$ 1,5285; $n_D^{25} = 1{,}5127$; $n_F - n_C = 0{,}01654$. — *Diäthyldiisobutylblei*, $(C_2H_5)_2 \cdot Pb(C_4H_9)_2$; $Kp._{13}$ 124° (unkorr.); $D.^{22}_4$ 1,4455; $n_D^{22} = 1{,}5081$; $n_F - n_C = 0{,}01564$. — *Diäthyldiisoamylblei*, $(C_2H_5)_2Pb(C_5H_{11})_2$; farbloses Öl; $Kp._{13}$ 142°; $D.^{20}_4$ 1,3757; $n_D^{20} = 1{,}5041$; $n_F - n_C = 0{,}01473$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1546—50. 22/7. [14/6.] Anorg. Lab. Techn. Hochschule. Berlin.) SCHÖNFELD.

Gustav Knöpfer, *Über die Einwirkung von Hydrazin und Azinen auf Chloral- und Bromalhydrat.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **34**. 153; C. **1913**. II. 576.) Ähnlich wie Chloralhydrat reagiert *Bromalhydrat* mit Hydrazin und Azinen. Die Umsetzung findet auch in Ggw. von Eg. als Lösungsmittel statt. Während aber Chloralhydrat in Eg.-Lsg. mit Hydrazin und Azinen dieselben Verbb. liefert wie in Abwesenheit des Lösungsmittels, werden mit Bromalhydrat in Eg. Verbb. erhalten, die sich von dem wohl auch hier zunächst gebildeten Tribromäthyliden-

bezw. Benzylidenbromhydrazin durch den Mindergehalt von 1 Mol. HBr unterscheiden.

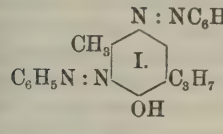
Experimentelles. *Bromalhydrazin*, $C_2H_5ON_2Br_3$, erhalten durch Zugabe der berechneten Menge Hydrazinhydrat zur konz. alkoh. Lsg. von Bromalhydrat; Krystallbrei, zerfließt nach einigen Stunden zu einer roten M.; ist dem Chloralhydrazin ähnlich, aber weit unbeständiger; F. 75°. — *Bromalsemicarbazid*, B. aus den wss. Lsgg. der Komponenten; Nadeln, F. 87° unter Zers.; liefert beim Kochen mit HCl Semicarbazonglyoxylsäure. — *Verb.* $C_4H_2ON_2Br_6$, erhalten durch Eintragen von 1 g *Hydrazinsulfat* in 40 g geschm. *Bromalhydrat*; Krystalle aus Bzl., weiße Nädelchen aus der alkoh. Lsg. mit W.; F. 187°, ll. in Bzl.; ist der analogen Chlorverb. ähnlich; wird durch konz. KOH explosiv zers. unter Entw. eines carbylaminähnlichen Geruches; verd. KOH scheidet einen braunen, amorphen Stoff aus. — *Verb.* $C_9H_7ON_2Br_5$, B. analog aus Bromalhydrat u. *Benzalazin*; silberglänzende Schuppen aus verd. A.; F. 180°. Liefert beim Erwärmen der KOH-Lsg. eine *Verbindung* $C_9H_6ON_2Br_2$; Tafeln aus A.; F. 98°; l. in den üblichen Solvenzien; unl. in W. und in Basen. Die l. c. beschriebene *Verb.* $C_4H_2ON_2Cl_6$ bildet sich auch bei Verwendung von Chloralhydrat in Eg.-Lsg. u. Hydrazinhydrat. — *Verb.* $C_4H_3ON_2Br_5$, erhalten durch Einw. von 0,6 g Hydrazinhydrat auf 6 g Bromalhydrat in 40 ccm Eg. unter anfänglicher Kühlung und darauffolgendem Erwärmen. Nach 10 Min. gießt man das Prod. in k. W.; weiße Krystalle aus Essigsäureanhydrid; F. 174°; l. in KOH; zers. sich beim Kochen mit Basen. — Die aus Benzalazin u. Chloralhydrat in Eg.-Lsg. erhaltene Verb. war mit der aus geschm. Chloralhydrat erhaltenen (vgl. l. c.) identisch. — *Verb.* $C_9H_8ON_2Br_2$, erhalten durch Zugabe von 18 g Bromalhydrat in 10 ccm Eg. zur Lsg. von 9 g Benzalazin in 15 ccm Eg.; weiße Krystalle, F. 213°; l. in Basen. (Monatshefte f. Chemie **37**. 357—67. 30/6. [30/3.] Chem. Lab. Deutsche Landesoberrealschule. Brünn.) SCHÖNFELD.

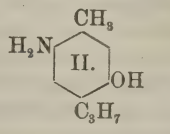
Alfred Godfrey Gordon Leonard, *o-Chlorbenzylbromid und seine Hydrolysenprodukte. o-Chlorbenzylbromid*, C_7H_6ClBr, aus sd. o-Chlortoluol beim Eintropfen von 1 Mol. Br, farblose, stechend riechende, die Augen stark angreifende Fl., $Kp._{10}$ 120°. Kocht man o-Chlorbenzylbromid 6—7 Stdn. mit wss.-alkoh. KOH und destilliert dann mit Dampf, so geht zuerst *o-Chlorbenzyläthyläther*, $C_9H_{11}OCl$, farbloses Öl, $Kp._{761}$ 216°, $Kp._8$ 103°, dann *o-Chlorbenzylalkohol*, C_7H_7OCl, F. 70—71°, über; nach dem Abkühlen krystallisiert aus der mit Dampf behandelten Lsg. *Di-o-chlorbenzyläther*, $C_{14}H_{12}OCl_2 = (C_6H_4Cl \cdot CH_2)_2O$, farblose, sechsseitige Prismen aus A., F. 48—49°. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 570—71. Mai. [15/4.] Cork. Crawford Municipal Techn. Inst. Chem. Abt.) FRANZ.

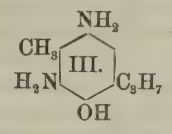
E. Puxeddu, *Reduktion von Mono- und Disazoverbindungen der Phenole und der aromatischen Oxyaldehyde durch Phenylhydrazin.* Vf. hat kürzlich (Gazz. chim. ital. **46**. I. 71; C. **1916**. I. 883) über die Wirkung des Phenylhydrazins als Reduktionsmittel berichtet. Diese Unterss. werden in der vorliegenden Arbeit weiter ausgedehnt. Aus *Benzolazothymol* und *Benzolazocarvacrol* wurden die entsprechenden Aminophenole erhalten, die beide bei der Oxydation Thymochinon liefern. Das bei der Reduktion der Disazoverbb. zu erwartende Diaminophenol konnte nur beim Diazothymol als zersetzliche Substanz erhalten werden. Unter anderen Bedingungen gelingt es, nur eine der beiden Azogruppen zu reduzieren, worüber später berichtet werden soll. Auch *Benzolazosalicylaldehyd* konnte mit Phenylhydrazin zu dem Phenylhydrazon des Aminosalicylaldehyds reduziert werden.

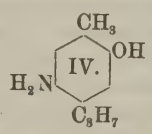
Experimentelles. *Monoazothymol* (*Benzolazothymol*). Aus Thymol u. Benzoldiazoniumchlorid, neben der Disazoverb. Rote, prismatische Nadeln, F. 112 bis 114°; l. in den organischen Lösungsmitteln, l. in Alkali. — *Disazothymol* (*Disben-*

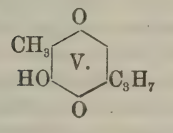
zolazothymol), $C_{22}H_{22}ON_4$ (I.). Entsteht neben der vorstehenden Monoazoverb. Rotbraune Nadeln aus A. und Essigester; unl. in Alkali; F. 180—185°; l. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Acetylverb.* Orangerote Nadeln, F. 145 bis 155°. Benzolazothymol liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin *Aminothymol* (II.). Weiße Schuppen aus Bzl., F. 178—179°; ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln; ll. in verd. Alkalien und SS. Gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid Thymochinon. Disbenzolazothymol liefert bei der Reduktion mit Phenylhydrazin anscheinend *Diaminothymol* (III.). Graugelber Nd. Zers. sich bei 255° unter Bräunung. Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid ein *Oxythymochinon* (V.). Rote Krystalle, F. 165°; zll. in den organischen Lösungsmitteln. Daneben

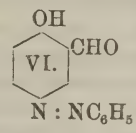


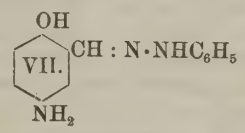












entsteht eine kleine Menge eines Dioxythymochinons. — *Monoazocarvacrol* (*Benzolazocarvacrol*). Aus Carvacrol und Benzoldiazoniumchlorid, neben der Disazoverb. Rotgelbe Krystalle aus Lg., F. 85°; l. in Alkali. — *Disazocarvacrol* (*Disbenzolazocarvacrol*), $C_{32}H_{22}ON_4$, entsteht neben vorstehender Verb. Braune, prismatische Krystalle aus A. oder PAe. Verändert sich über 165°, F. 181—185°; unl. in Alkali. Benzolazocarvacrol liefert bei der Reduktion mit Phenylhydrazin *Aminocarvacrol* (IV.). Gelblichweiße Krystalle aus Bzl., F. 134°. Gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid Thymochinon. Disbenzolazocarvacrol liefert bei der Reduktion mit Phenylhydrazin ein Diaminocarvacrol, das sich nicht isolieren läßt, das aber bei der Oxydation mit Eisenchlorid β-Oxythymochinon vom F. 180° gibt. — *Benzolazosalicylaldehyd* (VI.). Aus Salicylaldehyd und Benzoldiazoniumchlorid. Gelbrote, prismatische Krystalle aus A., F. 132°. Liefert bei der Reduktion mit Phenylhydrazin *Aminosalicylaldehydphenylhydrazon*, $C_{13}H_{13}ON_3$ (VII.). Gelbe Krystalle aus Bzl., F. 165°. (Gazz. chim. ital. **46**. I. 211—19. 18/3. [1/1.] Cagliari. Inst. für allgemeine Chemie.) POSNER.

Frederick Daniel Chattaway und **George Dufour Hodgson**, *Derivate der Bromtolylhydrazine.* Die Bromtolylhydrazine erhält man leicht aus den Bromtoluidinen; sie werden durch Luft oder alkal. Oxydationsmittel zu m-Bromtoluol oxydiert (Journ. Chem. Soc. London **93**. 270; C. **1908**. I. 1386) und durch Halogen in Diazoniumsalze (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1065; C. **1909**. II. 595) verwandelt; in der Hitze verfallen sie der Autoreduktion (Journ. Chem. Soc. London **99**. 404; C. **1911**. I. 1351). — *5-Brom-o-tolylhydrazin*, aus diazotiertem 5-Brom-o-toluidin; zerfällt in der Hitze in 5-Brom-o-toluidin, m-Bromtoluol, N und NH_3; wird zu m-Bromtoluol u. N oxydiert. — *3-Brom-p-tolylhydrazin*, F. 94,2°. — *Acetyl-3-brom-p-tolylhydrazin*, farblose Prismen aus A., F. 130,5°. — *Benzoyl-5-brom-o-tolylhydrazin*, $C_{14}H_{13}ON_2Br$, Nadeln aus A., F. 172,5°, ll. in sd. A. — *Benzoyl-3-brom-p-tolylhydrazin*, $C_{14}H_{13}ON_2Br$, sechsseitige Prismen aus A., F. 144°, ll. in sd. A. — Die Nitrobenzoylderivate werden aus den Hydrazinen u. den Nitrobenzoylchloriden in Ä. in Ggw. der berechneten Menge Pyridin dargestellt. — *o-Nitrobenzoyl-5-brom-o-tolylhydrazin*, $C_{14}H_{12}O_3N_3Br$, hellgelbe Prismen aus Eg., F. 179°. — *o-Nitroben-*

zoyl-3-brom-p-tolylhydrazin, $C_{14}H_{12}O_3N_3Br$, gelbliche Prismen aus Eg., F. 177°, ll. in sd. A. — *m-Nitrobenzoyl-3-brom-o-tolylhydrazin*, $C_{14}H_{12}O_3N_3Br$, kanariengelbe Prismen aus Eg.. F. 185° (Zers.). — *m-Nitrobenzoyl-3-brom-p-tolylhydrazin*, $C_{14}H_{12}O_3N_3Br$, hellorange Prismen aus Eg., F. 171°. — *p-Nitrobenzoyl-5-brom-o-tolylhydrazin*, $C_{14}H_{12}O_3N_3Br$, hellgelbe Prismen aus A., F. 199° (Zers.), ll. in sd. Eg. — *p-Nitrobenzoyl-3-brom-p-tolylhydrazin*, $C_{14}H_{12}O_3N_3Br$, hellorange Prismen aus A., F. 159,5°, zll. in sd. Eg.

Die Hydrazone wurden aus den Komponenten in A. dargestellt. — *Benzaldehyd-5-brom-o-tolylhydrazon*, $C_{14}H_{13}N_2Br$, gelbliche, rhombische Tafeln aus A., F. 107,5°; zers. sich schnell beim Aufbewahren. — *p-Nitrobenzaldehyd-5-brom-o-tolylhydrazon*, $C_{14}H_{12}O_2N_3Br$, rubinrote Prismen aus Eg., F. 185° (Zers.). — *o-Nitrobenzaldehyd-3-brom-p-tolylhydrazon*, $C_{14}H_{12}O_2N_3Br$, vierseitige, scharlachrote, rhombische Tafeln aus Eg., F. 178°, swl. in sd. A. — *m-Nitrobenzaldehyd-5-brom-o-tolylhydrazon*, $C_{14}H_{12}O_2N_3Br$, orange Nadeln aus Eg., F. 216,5°, wl. in Eg. — *m-Nitrobenzaldehyd-3-brom-p-tolylhydrazon*, $C_{14}H_{12}O_2N_3Br$, orange Prismen aus Eg., F. 174°, swl. in sd. A., Eg. — *p-Nitrobenzaldehyd-5-brom-o-tolylhydrazon*, $C_{14}H_{12}O_2N_3Br$, rubinrote Prismen aus Eg., F. 213°, zll. in sd. Eg. — *p-Nitrobenzaldehyd-3-brom-p-tolylhydrazon*, $C_{14}H_{12}O_2N_3Br$, rote Prismen aus Eg , F. 154,5°, wl. in sd. A., zll. in sd. Eg. — *Salicylaldehyd-5-brom-o-tolylhydrazon*, $C_{14}H_{13}ON_2Br$, farblose, sechsseitige Prismen aus A., F. 105,5°, sll. in A. — *Anisaldehyd-5-brom-o-tolylhydrazon*, $C_{15}H_{15}ON_2Br$, farblose Prismen aus A., F. 95,5°, sll. in A., zers. sich schnell beim Aufbewahren. — *Anisaldehyd-3-brom-p-tolylhydrazon*, $C_{15}H_{15}ON_2Br$, Nadeln aus A., F. 89°, ll. in sd. A. — *Zimtaldehyd-5-brom-o-tolylhydrazon*, $C_{16}H_{15}N_2Br$, orange Tafeln aus A., F. 160°, ll. in sd. A., Eg. — *Zimtaldehyd-3-brom-p-tolylhydrazon*, $C_{16}H_{15}N_2Br$, kanariengelbe Tafeln aus A., F. 120°, ll. in sd. A., Eg. — *Brenztraubensäure-5-brom-o-tolylhydrazon*, $C_{10}H_{11}O_2N_2Br$, gelbliche, sechsseitige Prismen aus A., F. 180,5° (Zers.).

Citraconyl-5-brom-o-tolylhydrazid, $C_{12}H_{11}O_2N_2Br$, aus den Komponenten beim Erhitzen in wenig A., tiefgelbe Prismen aus A., F. 176°, sll. in sd. A. — *Citraconyl-3-brom-p-tolylhydrazid*, $C_{12}H_{11}O_2N_2Br$, hellgelbe Prismen aus A., F. 102°. — *Phthalyl-5-brom-o-tolylhydrazid*, $C_{15}H_{11}O_2N_2Br$, gelbliche Prismen aus A., F. 194°, wl. in A., ll. in sd. Eg. — *Phthalyl-3-brom-p-tolylhydrazid*, $C_{15}H_{11}O_2N_2Br$, hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 162°. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 582—87. Mai. [26/4.] Oxford. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Frederick Daniel Chattaway und **Oscar Charles Ellington**, *3,5-Dibrom- und 3,5-Dichlorphenylhydrazin* (vgl. vorstehendes Ref.). *3,5-Dibromphenylhydrazin*, $C_6H_6N_2Br_2$, aus 3,5-Dibromanilin, farblose Tafeln aus A., F. 95,5°, wird durch Luft und Licht zers.; $C_6H_6N_2Br_2 \cdot HCl$, farblose Prismen aus verd. HCl, zers. sich bei etwa 207°. — *3,5-Dichlorphenylhydrazin*, $C_6H_6N_2Cl_2$, Tafeln aus A., F. 118°, sll. in A.; $C_6H_6N_2Cl_2 \cdot HCl$, Tafeln aus verd. HCl, zers. sich bei etwa 190°. — *Acetyl-3,5-dibromphenylhydrazin*, $C_8H_8ON_2Br_2$, Prismen aus A., F. 198,5°, sll. in A. — *Acetyl-3,5-dichlorphenylhydrazin*, $C_8H_8ON_2Cl_2$, Prismen aus A., F. 175,5°. — *Benzoyl-3,5-dibromphenylhydrazin*, $C_{13}H_{10}ON_2Br_2$, Tafeln aus A., F. 206°. — *Benzoyl-3,5-dichlorphenylhydrazin*, $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2$, Tafeln aus A., F. 221,5°, ll. in A. — *o-Nitrobenzoyl-3,5-dibromphenylhydrazin*, $C_{13}H_9O_3N_3Br_2$, sehr blaßgelbliche Tafeln aus A., F. 204°, zll. in sd. A., Eg. — *o-Nitrobenzoyl-3,5-dichlorphenylhydrazin*, $C_{13}H_9O_3N_3Cl_2$, sehr blaßgelbliche Prismen aus A., F. 218,5°. — *m-Nitrobenzoyl-3,5-dibromphenylhydrazin*, $C_{13}H_9O_3N_3Br_2$, sehr schwach gelbe Prismen aus A., F. 235°, wl. in sd. A. — *m-Nitrobenzoyl-3,5-äichlorphenylhydrazin*, $C_{13}H_9O_3N_3Cl_2$, gelbliche Prismen aus A., F. 235,5°, wl. in A. — *p-Nitrobenzoyl-3,5-dibromphenylhydrazin*, $C_{13}H_9O_3N_3Br_2$, hellgelbe Prismen aus Eg., F. 200°, wl. in A. — *p-Nitrobenzoyl-3,5 dichlorphenylhydr-*

azin, $C_{13}H_9O_3N_3Cl_2$, gelbliche Prismen aus Eg., F. 196°, wl. in A. — *Citraconyl-3,5-dibromphenylhydrazid*, $C_{11}H_8O_2N_2Br_2$, hellgelbe Prismen aus Bzl., F. 155°. — *Citraconyl-3,5-dichlorphenylhydrazid*, $C_{11}H_8O_2N_2Cl_2$, hellgelbe Prismen aus A., F. 156,5°, sll. in A., Bzl.

Die Hydrazone werden aus den Komponenten in A. in Ggw. von etwas Eg. dargestellt. — *Benzaldehyd-3,5-dichlorphenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}N_2Cl_2$, sehr schwach gelbe, rhombische Tafeln aus A., F. 117,5°; wird am Licht schnell scharlachrot, vielleicht infolge der Umlagerung:

$$C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_3Cl_2 \cdot N : N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5.$$

o-Nitrobenzaldehyd-3,5-dibromphenylhydrazon, $C_{13}H_9O_2N_3Br_2$, scharlachrote Prismen aus Eg., F. 224° (Zers.). — *o-Nitrobenzaldehyd-3,5-dichlorphenylhydrazon*, $C_{13}H_9O_2N_3Cl_2$, scharlachrote Prismen aus A., F. 222°. — *m-Nitrobenzaldehyd-3,5-dibromphenylhydrazon*, $C_{13}H_9O_2N_3Br_2$, orange Prismen aus Eg., F. 233°, swl. in sd. Eg. — *m-Nitrobenzaldehyd-3,5-dichlorphenylhydrazon*, $C_{13}H_9O_2N_3Cl_2$, orange Prismen aus Eg., F. 205°, swl. in sd. Eg. — *p-Nitrobenzaldehyd-3,5-dibromphenylhydrazon*, $C_{13}H_9O_2N_3Br_2$, orange Prismen aus Eg., die sich in rote, sechsseitige Tafeln, F. 242°, umwandeln, wl. in sd. Eg. — *p-Nitrobenzaldehyd-3,5-dichlorphenylhydrazon*, $C_{13}H_9O_2N_3Cl_2$, orange Prismen aus Eg., die sich in scharlachrote, sechsseitige Tafeln, F. 238,5°, umwandeln, wl. in sd. Eg. — *Salicylaldehyd-3,5-dibromphenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}ON_2Br_2$, gelbliche Tafeln aus Eg., F. 141,5°, sll. in A. — *Salicylaldehyd-3,5-dichlorphenylhydrazon*, $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2$, sehr schwach gelbe Tafeln aus A., F. 146°, sll. in A. — *Anisaldehyd-3,5-dibromphenylhydrazon*, $C_{14}H_{12}ON_2Br_2$, farblose Prismen aus A., F. 130°, sll. in sd. A. — *Anisaldehyd-3,5-dichlorphenylhydrazon*, $C_{14}H_{12}ON_2Cl_2$, Prismen aus A., F. 127°, sll. in sd. A. — *Zimtaldehyd-3,5-dibromphenylhydrazon*, $C_{15}H_{12}N_2Br_2$, gelbe Tafeln aus A., F. 150°, zll. in sd. A. — *Zimtaldehyd-3,5-dichlorphenylhydrazon*, $C_{15}H_{12}N_2Cl_2$, gelbliche Prismen aus A., F. 142°, sll. in sd. A. — *Brenztraubensäure-3,5-dibromphenylhydrazon*, $C_9H_8O_2N_2Br_2$, fast farblose Prismen aus A., F. 192° (Zers.), sll. in A. — *Brenztraubensäure-3,5-dichlorphenylhydrazon*, $C_9H_8O_2N_2Cl_2$, sehr blaßgelbe Prismen aus A., F. 192°, sll. in A. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 587—93. Mai. [24/4.] Oxford. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Arthur Bramley, *Die Untersuchung binärer Gemische.* Teil II. *Die Dichten und Viscositäten von Gemischen mit substituierten Phenolen.* (Teil I.: S. 127.) Der Ersatz von Phenol durch das stärker saure o-Chlorphenol führt in den Gemischen mit Anilin und Chinolin zu größeren und schärferen größten Werten in den Viscositätskurven; auch die Gemische mit Dimethylanilin u. Pyridin zeigen deutliche Maxima. In keinem Falle bleibt aber die Lage des Maximums bei Änderung der Temp. unverändert, wenngleich die Verschiebungen jetzt deutlich kleiner sind, als beim Phenol. Die Störung durch Assoziation ist beim o-Chlorphenol sicher viel geringer, als bei Phenol u. Kresol; so liegen denn auch die größten Abweichungen der Kurven von der geraden Linie dem Punkt des äquimolekularen Gemisches viel näher, fallen aber nicht mit ihm zusammen. Zur Erklärung dieser besonderen Eigenschaften der Viscosität reicht nun die Größe der Molekeln nicht aus; von wesentlicher Bedeutung dürften die Kohäsion, da das Gleichgewicht in den Gemischen dynamisch ist, u. die D.E. sein. Ist die letztere groß, so wird nicht nur die Molekularassoziation verhindert, sondern auch die B. von Verbb. verzögert, die Viscosität also vermindert; dies zeigt sich an den Gemischen mit Pyridin, besonders aber an denen mit Aceton, deren Viscositätskurven überhaupt keine Maxima haben, obwohl erhebliche Mengen von Verbb. mit Phenolen (vgl. die folg. Reff.) vorhanden sind. Der Einfluß der Temp. auf die Viscositätskurven erklärt sich aus der Änderung der Assoziation, Dissoziationskonstanten, D.E. u. thermischen Disso-

ziation mit der Temp. Daß das sehr stark saure o-Nitrophenol in geringerem Maße als o-Chlorphenol Verbb. mit den Basen bildet, ist eine Folge seiner großen D.E. u. außerdem der sterischen Hinderung. Als unabhängige Probe auf Existenz und Zus. einer Verb. in einem flüssigen Gemisch kann die *Viscosität* somit nicht gebraucht werden.

Experimentelles. *o-Kresol*: $D.^0_4$ 1,0654, $D.^{20}_4$ 1,0483, $D.^{60}_4$ 1,0137, $D.^{110}_4$ 0,9678; $\eta^0 = 0{,}3970$, $\eta^{20} = 0{,}0956$, $\eta^{110} = 0{,}00897$. — *m-Kresol*: $D.^0_4$ 1,0493, $D.^{20}_4$ 1,0333, $D.^{60}_4$ 1,0015, $D.^{110}_4$ 0,9594; $\eta^0 = 0{,}844$, $\eta^{20} = 0{,}1690$, $\eta^{110} = 0{,}01023$. — *p-Kresol*: $D.^0_4$ 1,0487, $D.^{20}_4$ 1,0335, $D.^{60}_4$ 1,0026, $D.^{110}_4$ 0,9604; $\eta^0 = 0{,}984$, $\eta^{20} = 0{,}1895$, $\eta^{110} = 0{,}01081$. — *o-Chlorphenol*: $D.^{20}_4$ 1,2512, $D.^{60}_4$ 1,2060, $D.^{150}_4$ 1,1028; $\eta^{20} = 0{,}0421$, $\eta^{60} = 0{,}01513$, $\eta^{150} = 0{,}00556$. — *o-Nitrophenol*: $D.^{40}_4$ 1,2942, $D.^{80}_4$ 1,2482; $\eta^{40} = 0{,}02755$, $\eta^{80} = 0{,}01348$. — Die Konstanten der benutzten Basen: Pyridin, Anilin, Dimethylanilin, Diphenylmethylamin, Chinolin sind schon in Teil I. mitgeteilt; wegen der zahlreichen Daten der Gemische muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 434—69. Mai. [20/3.] London. South Kensington. The Imper. College of Science and Technol.) FRANZ.

Arthur Bramley, *Die Untersuchung binärer Gemische.* Teil III. *Gefrierpunktskurven.* (Vgl. vorst. Ref.) Wegen der Unsicherheit der aus den Viscositätskurven zu ziehenden Schlüsse wurden die Gefrierpunktskurven einiger untersuchten Gemische bestimmt. *Phenol* und *Chinolin* bilden nach dem Verlauf der Gefrierpunktskurve die *Verbb.* $2C_6H_6O \cdot 3C_9H_7N$, F. 22,4°, und $2C_6H_6O \cdot C_9H_7N$, F. 7,2°, die wahrscheinlich Additionsverbb. der äquimolekularen Verb. sind, und demnach als $2(C_6H_6O \cdot C_9H_7N) \cdot C_9H_7N$ und $(C_6H_6O \cdot C_9H_7N) \cdot C_6H_6O$ zu formulieren sind; die eutektischen Punkte liegen bei —24,1° (5,0), —4,6° (57,5) und —0,7° (77,6), wobei die eingeklammerten Zahlen die Mol.-% des jeweils anwesenden Phenols angeben. — *Phenol* und *Pyridin* bilden die *Verbb.* $C_6H_6O \cdot C_5H_5N$, F. —9,7°, und $2C_6H_6O \cdot C_5H_5N$, F. 5,4°; eutektische Punkte: —57,0° (19,2), —10,8° (53,7), —2,4° (76,8). — *o-Kresol* und *Pyridin* bilden *Verb.* $C_7H_8O \cdot C_5H_5N$, F. 1,3°; eutektische Punkte: —50,95° (11,9), —33,8° (68,2). — *m-Kresol* und *Pyridin* bilden wohl ziemlich sicher eine Verb., die Bestätigung durch die Gefrierpunktskurve bleibt aber aus, da die mittleren Gemische nicht zum Krystallisieren zu bringen sind. — *p-Kresol* und *Pyridin* bilden die *Verbb.* $C_7H_8O \cdot C_5H_5N$, F. 2°, und $2C_7H_8O \cdot C_5H_5N$, F. 6,2°; eutektische Punkte: —50,8° (12,8), —1,4° (55,0), —2,05° (77,0). — *o-Chlorphenol* und *Anilin* bilden *Verb.* $C_6H_5OCl \cdot C_6H_7N$, F. 29,4°; eutektische Punkte: —12,0° (9,7), —1,75° (83,8). — *o-Chlorphenol* und *Dimethylanilin* bilden *Verb.* $C_6H_5OCl \cdot C_8H_{11}N$, F. 16,7°, die beim Schm. stark dissoziiert; eutektische Punkte: ca. —4° (ca. 11), ca. —3° (ca. 83). — *Phenol* und *Dimethylanilin* geben nur einen eutektischen Punkt bei —36,0° (54,8); da es unverständlich wäre, daß eine homogene Mischung dieser beiden Stoffe unterhalb —30° keine Verb. enthalten sollte, so muß man annehmen, daß in diesem Falle die Methode der Gefrierpunktskurve versagt. — *Phenol* und *Diphenylmethylamin* geben nur einen eutektischen Punkt bei —18,1° (25,0), ebenso *o-Chlorphenol* und *Diphenylmethylamin* bei —29,1° (43,6). — *o-Chlorphenol* und *Chinolin* bilden *Verb.* $C_6H_5OCl \cdot C_9H_7N$, F. 47,4°; eutektische Punkte: —27,6° (9,6), —10,9° (79,1). — *o-Chlorphenol* und *Pyridin* bilden *Verb.* $C_6H_5OCl \cdot C_5H_5N$, F. —21,6°; eutektische Punkte: —63,0° (23,1), —36,9° (66,1). — *o-Chlorphenol* und *Aceton* bilden *Verb.* $C_6H_5OCl \cdot C_3H_6O$, F. —39,8°; eutektische Punkte: —97,1° (7,2), —47,6° (62,4).

Nach diesen Verss, gibt es also Fälle, in denen die B. einer Verb. durch die Viscosität, aber nicht durch die Gefrierpunktskurve angezeigt wird, oder umgekehrt. In den meisten Fällen liegt jedoch die Viscositätskurve unter der geraden Linie der berechneten Mittel, wenn sich aus der Gefrierpunktskurve nicht die B.

einer Verb. ergibt; ist aus der letzteren die B. einer Verb. zu entnehmen, so liegt die Viscosität meist ganz oder teilweise oberhalb der geraden Linie. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 469—96. Mai. [20/3.] London. South Kensington. The Imper. College of Science and Technol.) FRANZ.

Arthur Bramley, *Die Untersuchung binärer Gemische.* Teil IV. *Reaktionswärmen und spezifische Wärmen.* (Vgl. vorst. Reff.) Da mittels der Gefrierpunktskurven nur die Existenz solcher Verbb., die sich aus der Mischung krystallisiert abscheiden, nachgewiesen werden kann, wurden zwecks Aufklärung der beobachteten Widersprüche zwischen einigen Gefrierpunkts- und Viscositätskurven noch die Reaktionswärmen und spezifischen Wärmen mehrerer binären Gemische bestimmt. Nun hängt aber die Größe des Wärmeumsatzes nicht nur von der Menge der gebildeten Verb., sondern auch von einer gleichzeitig eintretenden Molekulardissoziation ab, dasselbe gilt von der Differenz zwischen der berechneten und beobachteten spezifischen Wärme; es wurden deshalb nur solche Gemische untersucht, deren Komponenten möglichst wenig assoziiert sind. Die Versuche wurden mit einem BUNSENschen Eiscalorimeter ausgeführt; die erhaltenen spezifischen Wärmen dürften bis auf eine Einheit der dritten Dezimalen genau sein. Die großen Reaktionswärmen der Gemische des o-Kresols mit verschiedenen Basen, außer Diphenylmethylamin, beweisen die Existenz von Verbb. in den flüssigen Gemischen. Daß die Reaktionswärme für o-Kresol-Pyridin viel größer ist, als für m-Kresol-Pyridin, obwohl m-Kresol stärker sauer ist, als o-Kresol, erklärt sich aus dem stärkeren Wärmeverbrauch für die Dissoziation des stärker assoziierten m-Kresols; auch kann die Bildungswärme im ersteren Fall größer sein, als im anderen. In beiden Fällen liegt das Maximum der Reaktionswärme etwas hinter dem äquimolekularen Gemisch; diese Erscheinung kann einmal durch den Unterschied der D.D. u. Molekulargewichte der Komponenten veranlaßt sein; dann aber wird das Bildungsgleichgewicht der Verb. durch das Dissoziationsgleichgewicht der Komponenten und das Lösungsmittel beeinflußt. Die spezifischen Wärmen der beiden Pyridin-Kresolgemische liegen unterhalb der geraden Linien der berechneten spezifischen Wärmen; die Pyridinkresolverb. kann also zwischen 0 und 20° nur wenig dissoziieren. Das Maximum der Reaktionswärme des o-Chlorphenol-Dimethylanilingemisches liegt erheblich hinter dem molekularen Gemisch; hier wirkt wohl bei der kleinen D.E. des Dimethylanilins das Dissoziationsgleichgewicht des Chlorphenols, so daß größere Mengen des letzteren erforderlich sind, um die nötige Anzahl Einzelmolekeln zur Verfügung zu stellen. Die Kurve der spezifischen Wärmen dieser Gemische hat die typischen Eigenschaften eines dissoziierenden Systems. Im o-Chlorphenol-Chinolingemisch erfolgt die Dissoziation der Verb. mit wachsender Temp. bei Überschuß an o-Chlorphenol leichter als bei überschüssigem Chinolin. Die geringen spezifischen Wärmen bei 0—20° in pyridinreichen Gemischen hängen mit der großen D.E. der Base zusammen; da diese mit wachsender Temp. abnimmt, müßte die B. der Verb. zunehmen, umsomehr, als auch die Dissoziationskonstante wächst, ihr wirkt aber die zunehmende thermische Dissoziation entgegen; zwischen 0 und 20° überwiegt die B. der Verb., bis zu 100° kommt aber die thermische Dissoziation immer mehr zur Geltung. Bei den o-Chlorphenol-Acetongemischen fällt das Maximum der Reaktionswärme mit dem äquimolekularen Gemisch zusammen; die fast geradlinige Kurve der spezifischen Wärmen zwischen 0 u. 20° lehrt, daß kaum eine Änderung der Konstitution der Mischung eintritt. In allen Fällen wurde nur die B. der äquimolekularen Verb. festgestellt; sollten andere Verbb., wie die aus der Viscositätskurve der o-Chlorphenol-Pyridingemische erschlossene, entstehen, so wäre der begleitende Energieumsatz unmeßbar klein gegenüber dem der äquimolekularen Verb.

Entstehen die Verbb. nach dem Gleichgewicht: $A + B \rightleftharpoons AB$, so kann die Gleichgewichtskonstante K nach: $K = (a-x)(b-x)/Vx$ berechnet werden, wenn V das Gesamtvolumen und x die Mole der Verb. sind. Ist dann die Menge der Verb. der Reaktionswärme H proportional, so wird $K = (a-cH)(b-cH)/VcH$, wo c eine Konstante ist, die durch zwei verschiedene Verss. zugleich mit K bestimmt werden kann. Es zeigt sich aber, daß der Wärmeverbrauch der Molekulardissoziation keine genaue Best. zuläßt. Für o-Chlorphenol u. Chinolin wurde als mittlerer Wert $c = 0{,}000185$ und $K = 0{,}09$ erhalten.

Experimentelles. *Spez. Wärmen* zwischen 0—20°: *o-Kresol* 0,499; *m-Kresol* 0,479; *o-Chlorphenol* 0,401; 0,396 (0—100°); *Pyridin* 0,395; 0,411 (0—100°); *Dimethylanilin* 0,418; *Chinolin* 0,352; *Aceton* 0,500. — *Größte Reaktionswärme*, bezogen auf die M. des Gemisches, welche der Summe der Mole der Komponenten gleich ist; die dahinter stehenden eingeklammerten Zahlen geben den %-Gehalt des Gemisches an dem angewandten Phenol an: *o-Kresol-Pyridin* 3634 (59,8); *m-Kresol-Pyridin* 2847 (63,2); *o-Chlorphenol-Dimethylanilin* 1574 (60,5); *o-Chlorphenol-Chinolin* 4726 (51,7); *o-Chlorphenol-Pyridin* 4519 (61,9); *o-Chlorphenol-Aceton* 2163 (68,85); *o-Chlorphenol-Diphenylmethylamin* <0. Die übrigen Daten sind im Original nachzusehen. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 496—519. Mai. [20/3.] London. South Kensington. The Imper. College of Science and Technol.) FRANZ.

R. Ciusa und **L. Vecchiotti**, *Einwirkung von Brom auf einige Hydrazone.* Vff. haben vor einiger Zeit (Gazz. chim. ital. **41**. I. 666; C. **1911**. II. 1332) das Verhalten der Hydrazone aromatischer Aldehyde gegen SS. in wasserfreien Lösungsmitteln behandelt. Die Halochromie der Hydrazone ähnelte derjenigen der Tri- und Tetraarylhydrazine. Zur Vervollständigung dieser Beobachtungen haben die Vff. jetzt die Einw. von Brom auf die gleichen Phenylhydrazone untersucht. Bei der Einw. von Brom auf die *Phenylhydrazone des Benzaldehyds*, der drei *Nitrobenzaldehyde* und des *Piperonals* entstanden Tribromderivate, während das *Methylphenylhydrazon des Benzaldehyds* ein Monobromderivat liefert. Die Stellung der Bromatome konnte bei einigen Derivaten mit großer Wahrscheinlichkeit bestimmt werden.

Experimentelles. *Benzaldehydphenylhydrazon* liefert mit Brom in Eg. ein *Tribromderivat*, $C_{13}H_9N_2Br_3 = (Br)_2^{2,4}C_6H_3 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4(Br)^4$. Weiße Nadeln aus Eg. oder A., F. 114—115°, wl. in sd. A., zll. in Eg., Bzl. und Ä. Dasselbe Tribromderivat entsteht auch bei der Bromierung des Benzaldehyd-p-bromphenylhydrazons und des *Benzaldehyd-2,4-dibromphenylhydrazons*, $Br_2C_6H_3 \cdot N \cdot NH : CH \cdot C_6H_5$. (Weiße Nadeln; F. 104°.) — *Benzaldehyd-2,4,6-tribromphenylhydrazon.* Aus Tribromphenylhydrazin und Benzaldehyd. Weiße Nadeln aus A.; F. 96°. Benzaldehydphenylhydrazon liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Benzonitril, Benzoesäure und anscheinend Dibenzaldiphenylhydrotetrazon. Das oben beschriebene Tribromderivat gab bei der gleichen Oxydation p-Brombenzoesäure. — *p-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon* liefert bei der Bromierung ein *Tribromderivat*, $C_{13}H_8O_2N_3Br_3 = (Br)_2^{2,4}C_6H_3 \cdot NH \cdot N : CBr \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Dasselbe Tribromderivat entsteht auch aus p-Nitrobenzaldehyd-p-bromphenylhydrazon und aus p-Nitrobenzaldehyd-o,p-dibromphenylhydrazon durch Bromierung. Gelbe Nadeln aus Eg.; F. 214°; wl. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Liefert bei der Oxydation mit Permanganat p-Nitrobenzoesäure. — *p-Nitrobenzaldehyd-2,4,6-tribromphenylhydrazon*, $C_{13}H_8O_2N_3Br_3$. Aus Tribromphenylhydrazin u. Nitrobenzaldehyd. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 202°. — *m-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon* liefert bei der Bromierung ein *Tribromderivat*, $C_{13}H_8O_2N_3Br_3 = (Br)_2^{2,4}C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CBr \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Dasselbe Tribromderivat entsteht auch aus m-Nitrobenzaldehyd-p-bromphenylhydrazon und m-Nitrobenzaldehyd-o,p-dibromphenylhydrazon durch Bromierung.

Gelbe Krystalle aus Eg.; F. 175—176°. Liefert bei der Oxydation m-Nitrobenzoesäure. — *2,4,6-Tribromphenylhydrazon des m-Nitrobenzaldehyds.* Aus Tribromphenylhydrazin und Nitrobenzaldehyd. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 172—173°, wl. in den meisten Lösungsmitteln. — *o-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon* liefert bei der Bromierung ein *Tribromderivat*, $C_{13}H_8O_2N_3Br_3$. Gelbe Nadeln aus A. Explodiert bei 144°, zll. in den meisten Lösungsmitteln. Entsteht auch aus dem p-Bromphenylhydrazon u. dem o,p-Dibromphenylhydrazon des o-Nitrobenzaldehyds durch Bromierung. — *2,4-6-Tribromphenylhydrazon des o-Nitrobenzaldehyds*, $C_{13}H_8O_2N_3Br_3$. Aus Tribromphenylhydrazin u. Nitrobenzaldehyd. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 173°, wl. in den meisten Lösungsmitteln. — *Piperonalphenylhydrazon* liefert bei der Bromierung ein *Tribromderivat*, $C_{14}H_9O_2N_2Br_3$. Weiße Nadeln aus Eg., F. 179 bis 180°, swl. in A., zll. in Ä., wl. in k. Eg. Liefert bei der Hydrolyse kein Piperonal. — *Benzaldehydmethylphenylhydrazon* liefert bei der Bromierung ein *Monobromderivat*, $C_{14}H_{13}N_2Br$. Farblose Blättchen aus A., F. 104°. Liefert bei der Hydrolyse Benzaldehyd. (Gazz. chim. ital. **46**. I. 240—48. 18/3.) POSNER.

C. **Harries** und **Ewald Fonrobert**, *Chemische Untersuchungen über die Vulkanisation des Kautschuks und die Möglichkeit seiner Regeneration aus Vulkanisaten.* Teil II. *Heißvulkanisation von Naturkautschuk.* Die Vulkanisation der Mischung der gewaschenen und an der Luft getrockneten Kautschukfelle mit 10 Gewichtsprozent Schwefelblumen wurde bei ca. 145° unter 3 Atm. Druck im Dampfvulkanisator 30 Minuten lang vorgenommen. Die Ringscheiben zeigten bei der mechanischen Prüfung die normalen Zahlen für guten Parakautschuk. Die erhaltenen Platten wurden wieder möglichst dünn ausgewalzt und davon 500 g in einem *für große Mengen* besonders *konstruierten*, dem Soxhlet nachgebildeten *Extraktor* mit Aceton behandelt. Für die Best. des Schwefels wurde allein die CARIUSsche Methode, 3-stdg. Erhitzen im Einschlußrohr mit ca. 3—5 ccm roter rauchender Salpetersäure auf 250° (event. unter Zusatz einiger Tropfen konz. HCl zwecks besserer Zerstörung der organischen Substanz) zuverlässig gefunden. Alle anderen Verff. ergaben zu niedrige Werte. Nach 60 Tagen war das Vulkanisat praktisch schwefelfrei (enthielt noch ca. 0,25% S). — Das Vulkanisat bildet ausgewalzt vom Aceton befreit ein dichtes, zähes Fell, welches oberflächlich kaum von einem solchen von gewaschenem Naturkautschuk zu unterscheiden ist, der Riß ist aber ein anderer, die Elastizität geringer. Besondere Unterschiede fanden sich in der Löslichkeit (vgl. Teil I.). Alle Verss., das extrahierte Vulkanisat nach demselben Verf. wieder zu vulkanisieren, blieben erfolglos. Es entstanden graue bis schwarze, weiche, blasige oder schaumige Massen, aber keine Platten. Extrahiert man aber den Parakautschuk selbst erschöpfend mit Aceton, ohne ihn umzufällen, so erhält man bei der gleichen Vulkanisationsart sehr gute Platten. Hieraus geht hervor, daß das entschwefelte Vulkanisat eine andere Modifikation des Kautschuks darstellt. — Verhalten des Vulkanisats gegen Chlorwasserstoffsäure. Das wie oben angegeben bereitete, nicht extrahierte Vulkanisat wurde mit 20 Tln. Chlf. übergossen und nach 24-stdg. Stehen mit trockenem HCl-Gas gesättigt, das Einleiten von HCl wurde mehrere Tage wiederholt, dann wurde mit Chlf. gewaschen und mit A. so lange digeriert, bis die Stücke weiß und hart geworden waren. Im getrockneten Zustand ist dieses Prod. von größerer Härte als das des Naturkautschuks bei äußerer Ähnlichkeit mit demselben. Es ist unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (das Prod. aus nur gewaschenem Naturkautschuk wird von Chlf. zu einer dicken, seimigen Lsg. aufgenommen). Der Zersetzungspunkt liegt oberhalb 200°, während bei ca. 155° die HCl-Abspaltung beginnt, also etwa 10° höher als bei Naturkautschuk. — Aus der Analyse ($C_{10}H_{16}$, 2 HCl) geht hervor, daß der Schwefel bei diesem Verf. praktisch durch das Chlf. herausgelöst

wird. — Anders verhält sich ein Vulkanisat, welches längere Zeit, etwa 3 Stdn., auf 145° unter 3 Atm. Druck erhitzt wurde. Dasselbe, ebenso wie oben geschildert mit HCl behandelt, liefert ein unl. *Hydrochlorid* von ganz gleichen Eigenschaften. Es ergab aber einen Gehalt von 2% Schwefel. Analog verhalten sich die technischen Vulkanisate. Bei ihrer Behandlung mit HCl-Gas wurden aber immer zweierlei Hydrochloride erhalten, ein in Chlf. l. und ein unl. schwefelhaltiges.

Vergleichende Unters. des Vulkanisats und des rohen Naturkautschuks gegenüber Ozon. Es sollte zunächst festgestellt werden, ob bei der Heißvulkanisation durch den Schwefel eine Verschiebung der Doppelbindung erfolge. Dies wäre leicht an dem Auftreten von Diacetylpropan oder dessen Anhydrisierungsprod. Methylcyclohexenon festzustellen gewesen. Das ist aber nicht der Fall. Höchstens können Spuren von Methylcyclohexenon unter den Spaltungsprodd. des Ozonids zugegen sein. (Wenn man das *Diacetylpropan bei der Spaltung des Ozonids isolieren will*, muß man Essigester und nicht Chlf. anwenden, da die sonst bei der Ozonisierung auftretende HCl das Diacetylpropan in Methylcyclohexenon umwandelt.) Es findet also in dieser Beziehung keinerlei chemische Veränderung bei der Primärvulkanisation statt. Das mit Aceton entschwefelte Vulkanisat wird aber in Essigestersuspension außerordentlich schwer angegriffen, so daß zur vollkommenen Lösung desselben, d. i. Überführung in Ozonid, sehr lange Zeit und sehr starkes Ozon gebraucht werden muß. Hierdurch wird fast alles Ozonid in Oxozonid umgewandelt. Das Oxozonid liefert aber bei der Spaltung mit W. wenig Aldehyd und viel Säure. Daher können die Resultate zwischen Vulkanisat und Rohkautschuk in dieser Beziehung voneinander differieren. Die Ozonisierung des natürlichen Rohkautschuks sollte ausgeführt werden, um festzustellen, ob in ihm noch andere Prodd. als im gereinigten, extrahierten und mehrfach umgefällten Kautschuk enthalten sind. Außerdem sollte mit großen Mengen und nach den

	300 g entschwefeltes Vulkanisat			330 g Rohkautschuk	
	I.	II.	Summe	I.	II.
Ozonisierungsrückstand	16,0	—	16,0	—	30
Rückstand beim Spalten	3,5	2,4	5,9	—	
Harz bei der Ozonidspaltung	—	—	—	—	10,5
Aldehyd aus Pyridazin berechnet	1,25	7,7	8,95	—	6,0
Roher Aldehydanteil	77,0	6,0	83,0	—	154,0
Calciumsalze	650,0	60,0	—	630,0	—
Davon ab Calcium	130,0	8,2	—	119,7	—
„ „ Essigsäure (vom angewandten Essigester herrührend)	244,4	10,3	—	233,7	—
Säuren aus Kautschuk	275,6	41,5	317,1		276,6
Ausbeute			430,95		467,1
Darin sind näher charakterisiert worden:					
Lävulinaldehyd (rein)	1,75	10,8	12,55	—	53,0
Lävulinsäure	105,0	7,25	112,25	—	248,0
Deren Ester	6,0	—	6,00	—	—
Ameisensäure	21,91	1,68	23,59	—	6,2
(Essigsäure	244,40	10,3	317,10	—	233,7)
Bernsteinsäure	1,5	—	1,5	—	1,2
Ausbeute					542,1
Ohne Essigsäure					308,4

I. = der in Essigester, II. = der in Chlf. ozonisierte Anteil.

neuen Isolierungsmethoden gearbeitet werden, um alle etwaigen Spaltungsprodd. wirklich fassen zu können. Der Rohkautschuk wird etwas schwerer in Essigesteresteraufquellung von Ozon angegriffen, als der sogenannte gereinigte. Infolge der längeren Ozonisierungsdauer erhält man auch hier Oxozonid und daher unverhältnismäßig mehr Lävulinsäure als Lävulinaldehyd wie in Chloroformsuspension. Irgendwelche anderen Spaltungsprodd., wie bereits früher gefunden, konnten auch jetzt nicht beobachtet werden. Die Versuchsreihen zeigen, daß durch die Primärvulkanisation eine Strukturveränderung nicht eintritt. Wahrscheinlich nimmt der Kautschuk beim Übergang in das Vulkanisat eine andere Molekulargröße an. — Bezüglich der Technik des Ozonisierungsverf. und der Unters. der erhaltenen Prodd. sei auf das Original verwiesen. Eine Übersicht über die Resultate gibt obige Zusammenstellung in g.

Es bleibt also bei Rohkautschuk ein Verlust von 158,0 g, welcher erst bei der Verarbeitung entstand. Derselbe ist besonders auf Kosten des Lävulinaldehyds und des sehr flüchtigen Lävulinsäuremethylesters zu setzen. Die Vff. glauben aber, sicher annehmen zu können, daß sich trotz dieses Verlustes irgendwelche andere Körper von Wichtigkeit in den Spaltungsprodd. der Unters. nicht entzogen haben dürften. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1390—98. 24/6. [15/5.]; Kolloid-Zeitschrift **19**. 1—8. Juli. Chem. Inst. Univ. Kiel.) BLOCH.

C. H. Keutgen, *Harz und Harzverarbeitung.* Angaben über die Zus. des Harzes und über die Harzgewinnung u. Verarbeitung. (Seifensieder-Ztg. **43**. 408—9. 10/5. 425—26. 17/5. 443—44. 24/5. 461—62. 31/5. 483. 7/6. Marburg [Lahn].) SCHÖNFELD.

M. Henze, *Untersuchungen über den Styrax. I. Nachweis von Coniferenharzsäuren (Abietin- und Pimarsäure).* Vf. hat die Unters. des *Styrax*, speziell das *Styrax liquidus* von Liquidambar orientalis M. in Angriff genommen. Nach TSCHIRCH und VAN ITALLIE (Arch. der Pharm. **239**. 509. 533; C. **1901**. II. 885. 886; vgl. v. MILLER, LIEBIGS Ann. **188**. 184; **189**. 338; KÖRNER, Dissert., Freiburg i. Br. 1880) besteht das Styraxharz aus einem einzigen, an Zimtsäure gebundenen Storesinol $C_{16}H_{26}O_2$ vom F. 156—161°. Dem gegenüber hat der Vf., der auch die von TSCHIRCH und VAN ITALLIE hervorgehobene Schwerverseifbarkeit der Harzester nicht bestätigen kann, gefunden, daß das sogen. eine Storesin sich in mindestens 5, vielleicht 6 verschiedene Körper zerlegen läßt. Der größte Teil des Harzes besteht aus isomeren Säuren $C_{30}H_{30}O_2$; diese sind mit *Pimarsäure* und *Abietinsäure* identisch und als solche frei im Styrax enthalten. Der übrige Teil besteht, soweit es sich bis jetzt beurteilen läßt, aus einem Gemisch von 3 oder 4 Substanzen, unter welchen ein Keton und ein leicht veresterbarer Alkohol vorherrschen. Pimarsäure und Abietinsäure, die bisher nur in Coniferenharzen gefunden wurden, sind hier zum ersten Male in einem pathologischen Harze eines Laubbaumes nachgewiesen und dürften sich in pathologischen Harzen noch anderer Laubbäume finden. — Zur Isolierung der Pimarsäure und Abietinsäure wird das Styraxharz in 70 bis 80%ig. A. auf dem Wasserbade gelöst, die erkaltete Lsg. von dem ausgeschiedenen Öl getrennt und mit alkoh. neutraler Bleiacetatlsg. gefällt. Der Bleiniederschlag wird nach dem Trocknen aus einem Gemisch von Chlf. und Essigester umkrystallisiert und durch Eg. in Ggw. von etwas A. zers. Aus der Eg.-Lsg. erhält man durch Fällen mit W. das Gemisch der beiden SS., das nach weiterer Reinigung und nach dem schließlichen Umkrystallisieren aus Methylalkohol zwischen 140 u. 150° schmilzt. Aus diesem Gemisch wird mit Hilfe ihres schwer l. Natriumsalzes, die bei 210—211° schm., *d-Pimarsäure* isoliert. Die *Abietinsäure*, $C_{20}H_{30}O_{20}$, die die Hauptmenge des ursprünglichen Säuregemisches ausmacht, krystallisiert aus Methylalkohol in dreieckigen Plättchen, mitunter auch in derben, spießigen Kry-

stallaggregaten; sie schm. bei 158—163° u. ist linksdrehend ($\alpha_D = -39° 36'$). Sie zeigt mit konz. H_2SO_4 eine Rotfärbung. Das Ammoniumsalz bildet eine durchsichtige Gallerte ohne Tendenz zur Krystallisation (vgl. VESTERBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 4125; C. **1906**. I. 569). Die Säure spaltet beim Erhitzen auf ca. 260° CO_2 ab unter gleichzeitiger B. einer Fettsäure, wahrscheinlich von Isobuttersäure. — *Na-Salz.* Nadeln. — *Li-Salz.* Krystalle. — $Ag \cdot C_{20}H_{29}O_2$. — Daß die vorliegende Säure der Abietinsäurereihe angehört, und in ihr nicht die l-Pimarsäure vorliegt, wird dadurch bewiesen, daß sie in Eg. mit einer Lsg. von HBr in Eg. die *Dihydrobromabietinsäure*, $C_{20}H_{32}O_2Br_2$, gibt (vgl. LEVI, Ztschr. f. anorg. Ch. **81**. 145; C. **1913**. I. 2122). Diese S. krystallisiert in Nadeln vom F. 188—190° (Zers.). — Pimarsäure spaltet oberhalb 200° gleichfalls CO_2 unter B. einer Fettsäure ab. — Aus dem Filtrat der ursprünglichen Bleifällung des Styraxharzes werden Zimtsäure und nach erfolgter Verseifung neben der genannte S. weitere Verbb. isoliert, über die später berichtet werden soll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1622—32. 22/7. [19/6.].) SCHMIDT.

W. D. Cohen, *Photochemische Reduktion von α-Diketonen.* (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **23**. 849; C. **1915**. I. 1377.) Das bei der Belichtung einer absol. alkoh. *Benzil*lösung entstehende *Benzilbenzoin* (vgl. BENRATH, Journ. f. prakt. Ch. [2] **73**. 383; C. **1906**. II. 246) hat die Zus. $C_{28}H_{22}O_4$ und verhält sich chemisch wie ein Pinakon; zers. sich beim F. (136—137°) in ein Gemisch von Benzil und Benzoin; wird durch alkoh. Kali violett gefärbt; die Färbung verschwindet beim Schütteln an der Luft. Vf. schlägt vor, die Verb. als *Benzilpinakon* zu bezeichnen, und schreibt ihr die Struktur $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot C(OH)(C_6H_5)CO \cdot C_6H_5$ zu. — Eine alkoh. *Diacetyl*lösung wird bei intensiver Belichtung (im Einschmelzrohr) nach einigen Stunden vollständig entfärbt und geht in *Pinakon* (vgl. v. PECHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 2411) über. — Auch *Campherchinon* verwandelt sich bei Belichtung der alkoh. Lsg. in ein Pinakon. (Chemisch Weekblad **13**. 590—95. 20/5. Heemstede.) SCHÖNFELD.

W. D. Cohen, *Die photochemische Reduktion von Benzophenon mit Milchsäure.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Bei der Belichtung von *Benzophenon* u. *Milchsäure* bildet sich *Benzpinakon*; die S. geht dabei in *Acetaldehyd* u. CO_2 über. Die Rk. verläuft im Sinne der Formel: $2(C_6H_5)_2CO + CH_3 \cdot CHOH \cdot CO_2H = (C_6H_5)_2COH \cdot COH(C_6H_5)_2 + CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H \rightarrow CO_2 + CH_3 \cdot CHO$. (Chemisch Weekblad **13**. 596—97. 20/5. Heemstede.) SCHÖNFELD.

M. Betti und **G. C. Conestabile**, *Chemische Konstitution und Drehungsvermögen.* III. *Über den Einfluß der chemischen Funktion substituierender Gruppen* (II. Mitteilung: Gazz. chim. ital. **37**. II. 5; C. **1907**. II. 992.) In den ersten Mitteilungen wurde der Einfluß nachgewiesen, den die chemische Funktion der mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen auf das Drehungsvermögen ausübt. Dazu diente eine Reihe von Derivaten des *β-Naphtholbenzylamins* vom Typus $(H)(C_6H_5)C(C_{10}H_6OH)(N : CHR)$, in denen durch Einführung verschiedener Aldehydreste der Rest R verändert wurde. Die Reihe dieser Unterss. wird in der vorliegenden Arbeit durch Einführung noch anderer aromatischer Aldehyde vervollständigt. Als Ausgangsmaterial diente β-Naphtholbenzylamin vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +58{,}90°$. Alle Messungen wurden in wasserfreiem Bzn. bei 15° bis 18° ausgeführt. Das Ergebnis ist folgendes: Je mehr die Substituenten den sauren Charakter des aromatischen Radikals verstärken, um so kleiner wird die Rechtsdrehung, um schließlich in wachsende Linksdrehung überzugehen. Dem entsprechend ist der Einfluß der Gruppen in o-Stellung größer, als in m- oder

p-Stellung. Wenn die substituierenden Gruppen den sauren Charakter abschwächen, so wächst die Rechtsdrehung.

Experimentelles. *Arylidenverbb. des d-β-Naphtholbenzylamins*, (H)(C_6H_5)C($C_{10}H_6OH$)N : CHR: *o-Chlorbenzalverb.*, $C_{24}H_{18}ONCl$ (R = C_6H_4·Cl). Aus d-β-Naphtholbenzylamin und o-Chlorbenzaldehyd. Schuppen aus absol. A. + Bzn., F. 153°; wl. in sd. A. Anfangsdrehung: $[\alpha]_D^{15}$ = −83,52°. Konstante Enddrehung: $[\alpha]_D^{15}$ = −34,56° (p = 2,90*). — *m-Chlorbenzalverb.*, $C_{24}H_{18}ONCl$ (R = C_6H_4·Cl). Analog mit m-Chlorbenzaldehyd. Weiße Nadeln, F. 138°; zll. in A. und Bzn. $[\alpha]_D^{15}$ = +68,88° (p = 0,995). — *p-Chlorbenzalverb.*, $C_{24}H_{18}ONCl$ (R = C_6H_4·Cl). Analog mit p-Chlorbenzaldehyd. Nadeln, F. gegen 158°; zll. in A. und Bzn. $[\alpha]_D^{15}$ = +75,95° (p = 0,932). — *2-Chlor-5-nitrobenzalverb.*, $C_{24}H_{17}O_3N_2Cl$ [R = C_6H_3(Cl)(NO_2)]. Weiße Nadeln aus A. + Bzn., F. 197—198°; swl. in sd. A. $[\alpha]_D^{15}$ = −98,92° (p = 1,87). — *2,5-Dichlorbenzalverb.*, $C_{24}H_{17}ONCl_2$ [R = $C_6H_3(Cl)_2$], F. 139°; ll. in A. $[\alpha]_D^{15}$ = −59,74° (p = 0,978). — *o-Toluylalverb.* (R = C_6H_4·CH_3). Weiße Nadeln, F. 131°. $[\alpha]_D^{15}$ = −93,01° (p = 0,906). — *m-Toluylalverb.* (R = C_6H_4·CH_3). Weiße Krystalle, F. 131°. Anfangsdrehung: $[\alpha]_D^{15}$ = +115,8°. Konstante Enddrehung: $[\alpha]_D^{15}$ = +143,73° (p = 2,127). — *p-Toluylalverb.*, $C_{25}H_{21}ON$ (R = C_6H_4·CH_3). Nadeln aus A., F. 132—133°. $[\alpha]_D^{15}$ = +196,07° (p = 2,004). — *m-Oxybenzalverb.*, $C_{24}H_{19}O_2N$ (R = C_6H_4·OH). Weiße Nadeln, F. 164°. $[\alpha]_D^{15}$ = +102,71° (p = 0,990). — *m-Methoxybenzalverb.*, $C_{25}H_{21}O_2N$ (R = C_6H_4O·CH_3). Krystalle aus A., F. 110°. $[\alpha]_D^{15}$ = +139,67° (p = 1,09). — *p-Homosalicylalverb.*, $C_{25}H_{21}O_3N$ [R = C_6H_3(OH)(CH_3)]. Krystalle aus A., F. 181—182°. $[\alpha]_D^{15}$ = −18,62° (p = 3,05). — *p-Homomethylsalicylalverb.*, $C_{26}H_{23}O_3N$ [R = C_6H_3(OCH_3)(CH_3)]. Krystalle aus A., F. 148°. $[\alpha]_D^{15}$ = +220,05° (p = 2,00). — *Veratrylalverb.*, $C_{26}H_{23}O_3N$ [R = C_6H_3(OCH_3)$_2$]. Weiße Warzen; zll. in A., F. 142°. $[\alpha]_D^{15}$ = +379,57° (p = 1,116). — *Methylphloroglucinalverb.*, $C_{27}H_{25}O_4N$ [R = C_6H_2(OCH_3)$_3$]. Weiße Nadeln; wl. in sd. A., F. 157°. $[\alpha]_D^{15}$ = +421,9° (p = 0,869). — *o-Acetylaminobenzalverb.* (R = C_6H_4·NH·CO·CH_3). Krystallinisches Pulver, F. 198—200°. Fast unl. in Bzn. Die Drehung konnte daher nicht bestimmt werden. — *p-Dimethylaminobenzalverb.*, $C_{26}H_{24}ON_2$ [R = C_6H_4·N(CH_3)$_2$]. Weiße Nadeln aus A., F. 219—220°. $[\alpha]_D^{15}$ = +704,21° (p = 0,994). (Gazz. chim. ital. **46**. I. 200—10. 18/3. 1916. [15/12. 1915.].)

POSNER.

Mario Betti, *Chemische Konstitution und Drehungsvermögen.* IV. *Substituierte Derivate des Zimtaldehyds.* (III. Mitteilung s. vorstehendes Ref.) In dieser Arbeit sind *Cinnamalderivate des d-β-Naphtholbenzylamins*, (H)(C_6H_5)C($C_{10}H_6OH$)N : CH·CH : CH·C_6H_5, behandelt, die sich von den entprechenden Benzalderivaten (siehe vorstehendes Ref.) durch die zwischengeschobene Gruppe —CH=CH— unterscheiden. Diese Gruppe bewirkt an sich eine starke Zunahme der Rechtsdrehung, ist aber außerdem die Ursache, daß die in den Phenylrest eintretenden Substituenten entsprechend ihrer größeren Entfernung vom asymmetrischen Kohlenstoffatom weniger stark auf das Drehungsvermögen einwirken, als bei den Benzalderivaten. Die Verbb. wurden in gleicher Weise gewonnen, wie die Benzalverbb. Als Ausgangsmaterial diente *d-β-Naphtholbenzylamin* vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ = +58,90°. Die Messungen wurden in Bzl. bei 10—12° gemacht. Der Eintritt von Chlor oder Brom in die α-Stellung des Cinnamalrestes bewirkt eine starke Abnahme der Rechtsdrehung.

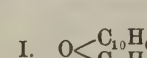
Experimentelles. *Cinnamalverb. des d-β-Naphtholbenzylamins*, $C_{26}H_{21}ON$ = (H)(C_6H_5)C($C_{10}H_6OH$)N : CH·CH : CH·C_6H_5. Strohgelbe Kryställchen, F. 156°; wl. in A. $[\alpha]_D^{10}$ = +478,04° (p = 0,5718**). — *p-Nitrocinnamalverb.*, $C_{26}H_{20}O_3N_2$.

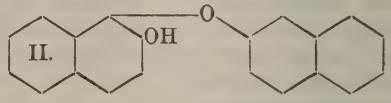
*) Alle Drehungen sind in wasserfreiem Bzn. bestimmt.

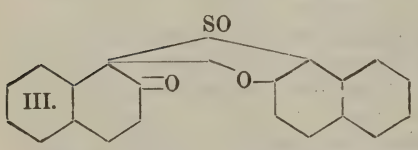
**) Alle Drehungen sind in Bzl. bestimmt.

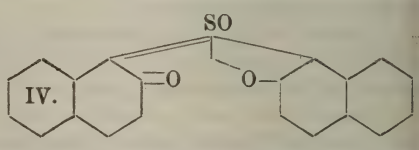
Haselnußbraune Nadeln; wl. in A., F. 140°. $[\alpha]_D^{10}$ = +395,3° (p = 0,720). — *o-Nitrocinnamalverb.*, $C_{26}H_{20}O_3N_2$. Gelbliche Nadeln; zll. in A., F. 152°. $[\alpha]_D^{10}$ = +350,1° (p = 2,380). — *α-Chlorcinnamalverb.*, $C_{26}H_{20}ONCl$. Weißes, krystallinisches Pulver; wl. in A., F. 138,5°. $[\alpha]_D^{10}$ = +199,55° (p = 0,918). — *α-Bromcinnamalverb.*, $C_{26}H_{20}ONBr$. Strohgelbe Krystalle; l. in A., F. 116°. $[\alpha]_D^{10}$ = +146,0° (p = 1,031). — *α-Chlor-p-nitrocinnamalverb.* Zimtfarbige Nädelchen; wl. in A., F. 124°. $[\alpha]_D^{10}$ = +85,5° (p = 1,472). — *α-Brom-p-nitrocinnamalverb.* Gelbe Nädelchen; wl. in A., F. 102°. $[\alpha]_D^{10}$ = +73,8° (p = 1,310). — *α-Chlor-o-nitrocinnamalverb.* Gelbliches, krystallinisches Pulver; zll. in A., F. 101—104°. $[\alpha]_D^{10}$ = +61,5° (p = 1,425). (Gazz. chim. ital. **46**. I. 220—25. 18/3.) POSNER.

O. Hinsberg, *Über β-Naphtholsulfid und Iso-β-naphtholsulfid.* III. Abhandlung. (II. Abhandl.: Journ. f. prakt. Ch. [2] **91**. 307; C. **1915**. II. 191.) *β-Naphtholsulfid* wird bei langem Kochen mit 10%ig. Natronlauge nur zum kleinsten Teil unter B. von Schwefel und β-Naphthol zers. Die Umlagerung in eine dritte isomere Form gelang nicht. — *Iso-β-naphtholsulfid.* Ag-Salz, $(Ag_2C_{20}H_{12}O_2S)_2C_{20}H_{14}O_2S$. Graues, kryst. Pulver, swl. in W. und A. — Zinksalz, $Zn(C_{20}H_{13}O_2S)_2$. Farbloses, kryst. Pulver, swl. in W., l. in h. A. — *Monomethyläther*, $C_{21}H_{16}O_2S$ = $CH_3O \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Aus dem Zinksalz des Iso-β-naphtholsulfids mit Methyljodid. Hellgelbe, zu kugeligen Gebilden vereinigte Prismen aus verd. Methylalkohol, F. 134°, ll. in A. und Eg. — Na-Salz, wl. in konz. Natronlauge. Die Lsg. gibt mit Ferricyankalium einen gelben Nd. — *Dimethyläther.* Entsteht neben Monomethyläther aus dem Ag-Salz des Iso-β-naphtholsulfids mit Methyljodid. Gelbliche Krystalle. Wurde nicht rein erhalten. F. unter 100°. — *β-Naphtholsulfon.* Aus dem Sulfid beim Erwärmen mit Eg. und Wasserstoffsuperoxyd. F. 235°. Gibt in w. alkal. Lsg. mit Ferricyankalium einen hellgelben Nd. Wird beim Erhitzen mit W. auf 180° zum Teil unter B. von β-Naphthol und H_2SO_4 zers. Dieselbe Zers. findet beim Erhitzen mit SS. statt. Das Na-Salz liefert beim Erhitzen mit W. auf 200° *β-Oxy-α,β-naphthyläther*, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_{10}H_7$, indem offenbar vorher Umlagerung in die Isoform stattfindet. — *Diacetyl-β-naphtholsulfon*, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Diacetyl-β-naphtholsulfid durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und Eg. Glashelle Prismen aus Chlf., F. 220°, wl. in h. A. und Eg., zll. in h. Chlf. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 200° *Naphthoxthinsulfon* (I.). Farblose Nadeln aus Pyridin, F. 295°, wl. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *β-Naphtholsulfondimethyläther*, $C_{22}H_{18}O_4S$ = $CH_3O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OCH_3$. Aus dem Sulfon mit Natriummethylat und Methyljodid in sd. Methylalkohol. Farblose Krystalle. F. je nach der Art des Erhitzens; ca. 205° unter Zers. bei mäßig raschem Erhitzen; wl. in A., zwl. in Eg. und Chlf. Wird beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 zuerst grün, dann violett. Liefert mit sd. Eg. und etwas H_2SO_4 β-Naphtholmethyläther. — *β-Oxy-α,β-naphthyläther*, $C_{20}H_{14}O_2$ (II.). Ist die früher (l. c.) als *β-Dinaphthol vom F. 197°* beschriebene Verb. Aus Dehydronaphtholsulfon durch Reduktion mit Zinkstaub, Eg.

I. 

II. 

III. 

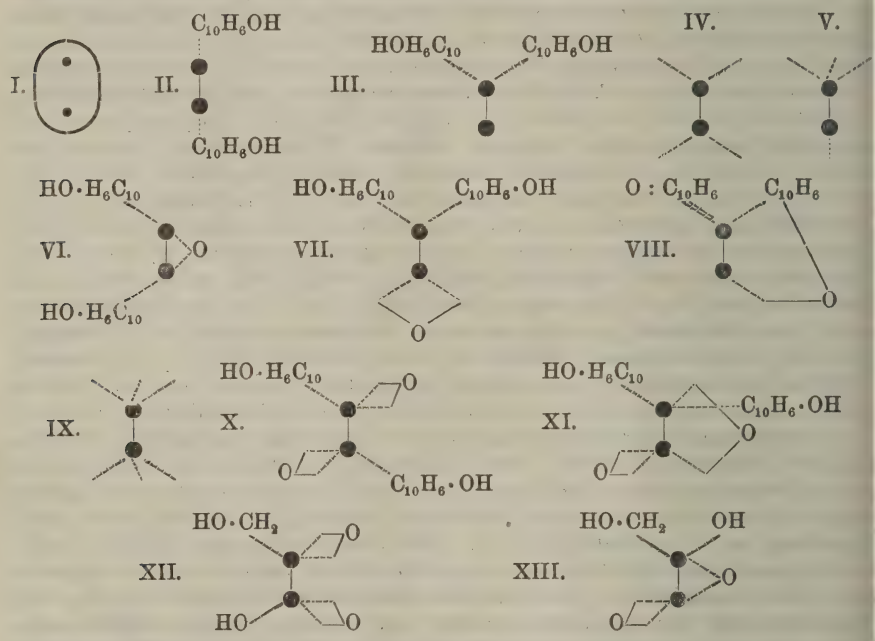
IV. 

und Salzsäure. Entsteht auch aus β-Naphtholsulfonnatron oder β-Naphtholisosulfonnatron mit W. bei 200°, sowie aus β-Naphtholisosulfon oder dessen erstes Anhydrid mit Zinkstaub, Methylalkohol und Salzsäure. — *β-Naphtholisosulfon*, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Aus Dehydrosulfon mit Schwefelnatrium in w. Methylalkohol. Färbt sich mit w. konz. H_2SO_4 gelbgrün. Nicht ganz reine Präparate verwandeln sich beim Aufbewahren teilweise in das erste Anhydrid und β-Oxy-α,β-naphthyläther. — *Monomethyläther des β-Naphtholisosulfons*, $C_{21}H_{16}O_2S = CH_3O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Aus dem Monomethyläther des Isonaphtholsulfids durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und Eg. Prismen aus Chlf. + Methylalkohol, F. 218°, wl. in A. und Eg., zll. in Chlf. Konz. H_2SO_4 färbt rotviolett. — *Dimethyläther des β-Naphtholisosulfons*, $C_{22}H_{18}O_4S = CH_3O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OCH_3$. Aus dem Isosulfon mit Dimethylsulfat und Soda oder aus dem Monomethyläther mit Natriummethylat und Methyljodid. Entsteht auch aus dem Dimethyläther des Isosulfids durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und Eg. Farblose Schuppen aus verd. Methylalkohol, F. 88° nach vorheriger Sinterung, bei ca. 120° dünnflüssig. — *Dibenzolsulfonyliso-β-naphtholsulfon*, $C_{32}H_{22}O_8S_3 + H_2O$. Aus Iso-β-naphtholsulfon mit Benzolsulfochlorid und Soda. Gelbliche Nädelchen + $1H_2O$ aus Methylalkohol + Essigester oder verd. Eg., amorphe, kugelige, wasserfreie Gebilde aus Eg. F. 120° nach vorherigem Erweichen, wl. in A., ll. in Essigester. — *p-Dinitrobenzoyliso-β-naphtholsulfon*. Aus dem Isosulfon in verd. Sodalsg. mit p-Nitrobenzoylchlorid bei 80°. Ist zunächst ll. in k. Eg. und Essigester, wird aber beim Umkrystallisieren wl. Hellgelbe Kryställchen, F. 202°, swl. in A. und Eg. — *Erstes Anhydrid des β-Naphtholisosulfons*, $C_{20}H_{12}O_3S$ (III.). Aus β-Naphtholisosulfon beim Erwärmen mit Eg. und etwas Essigsäureanhydrid; als Nebenprod. entsteht β-Naphthochinon. Gelbbraune Nädelchen aus Eg. + Ameisensäure, F. 95° nach vorherigem Erweichen, ll. in A., Eg., Chlf. Braun l. in Alkali. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure β-Oxy-α,β-naphthyläther (s. oben). — *p-Nitrophenylhydrazon* des vorstehenden Anhydrids, $(C_{20}H_{12}SO_2) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Braunrotes Pulver. Wurde nicht rein erhalten. — *Zweites Anhydrid des Iso-β-naphtholsulfons*, $C_{20}H_{12}O_3S$ (IV.). Aus β-Naphtholisosulfon und Acetylchlorid in der Kälte. Braunrote Nadeln aus Methylalkohol, F. 83°, bei ca. 100° dünnflüssig, zll. in A. und Eg., ll. in Chlf. Grün l. in k. konz. H_2SO_4. Liefert bei längerem Stehen oder Erwärmen mit Acetylchlorid ein Gemisch von Isomono- und -dichlornaphthoxthin. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. Iso-β-naphtholsulfid. Das β-Naphtholisosulfon muß nach den bisherigen Erfahrungen als isomer, aber strukturidentisch mit dem β-Naphtholsulfon angesehen werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **93**. 277—301. 8/7.) POSNER.

O. Hinsberg, *Über das Schwefelatom.* Die bisherigen Unterss. über die isomeren β-Naphtholsulfide und Sulfone haben ergeben, daß deren Isomerie in der Eigenart des Schwefelatoms begründet ist, und daß sie als Schwefelisomerie aufzufassen ist. Vf. macht nun den Versuch, die verschiedenen Fälle von Schwefelisomerie auf die räumlichen Eigenschaften des Schwefelatoms zurückzuführen. Aus der Ähnlichkeit des Thiophens mit dem Benzol kann man folgern, daß das Schwefelatom mit der Vinylengruppe —CH=CH— „ringäquivalent“ sein muß. Das Schwefelatom muß also an Ausdehnung etwa einem Kohlenstoffpaar gleichkommen. Stellt man das Kohlenstoffpaar durch zwei sich berührende Kugeln dar, so ist das Schwefelatom durch ein Ellipsoid darzustellen, dessen Längsachse etwa gleich dem doppelten Durchmesser einer Kugel ist. In diesem Schwefelatom kann man ferner in Analogie mit dem Kohlenstoffpaar das Vorhandensein zweier Valenzzentren annehmen, die etwa in den Brennpunkten des Ellipsoids liegen. Ihre Entfernung ist annähernd gleich derjenigen der Mittelpunkte des

Kohlenstoffpaares (I.). Von dieser Anschauung ausgehend, deutet der Vf. die Isomerien des *β-Naphtholsulfids* und seiner Derivate, wobei in der Formel immer das Schwefelatom durch zwei miteinander verbundene Punkte (die beiden Valenzzentren des Schwefelatoms) angedeutet wird.

Für das zweiwertige Schwefelatom ergibt sich dann folgendes: Die isomeren Sulfide leiten sich von den beiden Formeln II. und III. ab. Bei der ersten liegen die Valenzrichtungen in der beide Valenzzentren verbindenden Achse (II.); bei der zweiten gehen beide Valenzen von einem der Zentren aus, liegen mit der Achse in einer Ebene und bilden mit ihr gleiche Winkel (III.). Aus der schwierigen Anhydridbildung ergibt sich für das *β-Naphtholsulfid* die Formel II. Das leicht anhydrisierende *β-Naphtholisosulfid* entspricht der Formel III.



Die Isomerien des vierwertigen Schwefels entsprechen den beiden Gruppierungen IV. u. V. Bei der ersten (IV.) gehen je zwei Valenzen von den beiden Zentren aus. Die Valenzrichtungen liegen in einer Ebene und bilden gleiche Winkel mit der Achse. Es sind die Bedingungen der cis-trans-Isomerie gegeben. Bei der zweiten Form (V.) gehen drei Valenzen von einem Zentrum aus, unter sich und mit der Achse Winkel von 109° 28′ bildend; die vierte Valenz geht von dem anderen Zentrum aus und liegt in der Richtung der Achse. Es sind die Bedingungen der optischen Isomerie gegeben. Von letzterer Form leiten sich die Sulfoniumverbb. ab, bei denen in der Tat optische Isomerie beobachtet worden ist. — *β-Naphtholsulfoxyd* leitet sich von dem Schema IV. ab und hat die Formel VI. — *β-Naphtholisosulfoxyd* (VII.) wäre von demselben Schema abzuleiten, ist aber nicht beständig, sondern geht spontan in das um 1 Mol. H_2O ärmere *Isonaphtholsulfoniumanhydrid* (VIII.) über.

Die Valenzen des sechswertigen Schwefels sind angeordnet wie die freien Valenzen eines einfach gebundenen Kohlenstoffpaares. — *β-Naphtholsulfon* hat wahrscheinlich die Konfiguration X., da sich sein Anhydrid, das Naphthoxthindi-

oxyd, nur schwierig bildet. — Das *β-Naphtholisosulfon*, das leicht in Anhydridformen übergeht, wird durch die Formel XI. wiedergegeben. Vf. geht zum Schluß noch auf Einwürfe gegen die von ihm aufgestellte Theorie und auf weitere Fälle von Schwefelisomerie ein. Er erklärt die Isomerie der beiden SS. CH_4SO_4 folgendermaßen: Die echte *Sulfosäure des Methylalkohols*, die durch Sulfurieren von Methylalkohol (in Form von Methylschwefelsäure) entsteht und bisher als $HO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot OH$ formuliert wurde, hat die Formel XII., während das *Natriumbisulfitadditionsprod. des Formaldehyds*, für das bisher die Formel $HO \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO \cdot ONa$ angenommen wurde, der Formel XIII. entspricht. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **93**. 302 bis 311. 8/7. Freiburg i. B.) POSNER.

Walter Friedmann, *Einwirkung von Schwefel auf Naphthene unter Druck.* (Vgl. FRIEDMANN, Petroleum **11**. 693; C. **1916**. I. 1285.) Im Anschluß an die Unterss. über das Verhalten von Olefinen beim Erhitzen mit Schwefel hat der Vf. das von Naphthenen unter entsprechenden Bedingungen geprüft. MARKOWNIKOW und SPADY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 1851; C. **87**. 958) erhitzten Octonaphthen, C_8H_{10}, mit Schwefel im Rohr auf 220—230° und erhielten ein Reaktionsprod., aus welchem sie durch Dest. und Behandeln des Destillates mit Nitriersäure Trinitro-m-xylol gewannen. Hieraus schließen sie, daß das Octonaphthylen durch die Einw. des Schwefels in m-Xylol übergeht, d. h. daß der Schwefel wasserstoffentziehend unter Überführung des Naphthenringes in den Benzolring wirkt. Ferner erhielten die genannten Autoren noch geringe Mengen nicht näher untersuchter, hochsiedender, schwefelhaltiger Prodd. Infolge dessen ist der Reaktionsverlauf, unter dem der Übergang der Naphthene in aromatische KW-stoffe erfolgt, nicht aufgeklärt u. bedarf einer näheren Unters. Zu diesem Zwecke hat der Vf. *Cyclohexan* mit Schwefel unter Druck erhitzt u. das Reaktionsprod. unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Die Vakuumfraktion I (bis 40° siedend) gibt bei weiterer Zerlegung unter Atmosphärendruck Gemische; vereinigt die bei der zweiten Dest. übergehende Öle u. behandelt sie mit dem Nitriergemisch unter Eiskühlung, so erhält man *m-Dinitrobenzol*. Aus der Vakuumfraktion II (bei 40—60° siedend) läßt sich *Thiophenol* isolieren, während in dem Destillationsrückstand *Phenylsulfid* als Sulfobenzid nachgewiesen wird. Benzol ist unter den Reaktionsprodd. nicht nachgewiesen. Die intermediäre B. von Benzol bei der Einw. von Schwefel auf Cyclohexan ist nach der B. des Dinitrobenzols unter den eingehaltenen Bedingungen, sowie nach dem Auftreten von Thiophenol unter den Reaktionsprodd. nicht wahrscheinlich. Zweifellos wirkt der Schwefel wasserstoffentziehend; die Wasserentziehung geht aber nur bis zum Dihydrobenzol, auf welches dann die Nitriersäure oxydierend und nitrierend wirkt. Der Abbau des Cyclohexans zum Dihydrobenzol und Thiophenol kann durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

$$C_6H_{12} + S = C_6H_{11} \cdot SH. \qquad C_6H_{11} \cdot SH - H_2S \longrightarrow \underset{\text{Cyclohexen.}}{C_6H_{10}}.$$

$$C_6H_{10} + S + H_2S \longrightarrow C_6H_{12}S_2. \qquad C_6H_{12}S_2 - 2H_2S \longrightarrow \underset{\text{Cyclohexadien.}}{C_6H_8}.$$

$$C_6H_8 + 2S + 2H_2S \longrightarrow C_6H_{12}S_4. \qquad C_6H_{12}S_4 - 3H_2S \longrightarrow C_6H_5 \cdot SH.$$

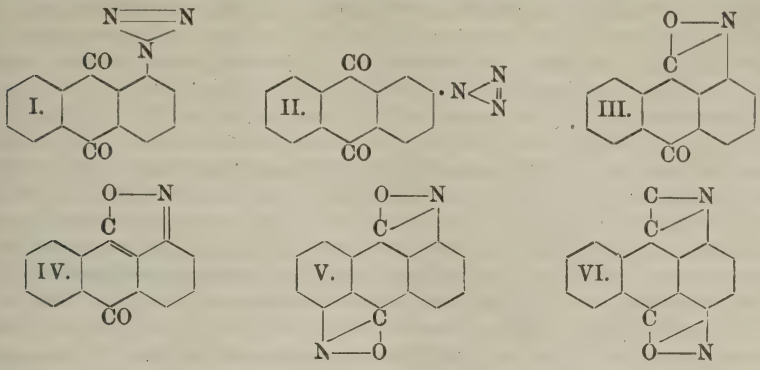
In der dem Vers. mit Cyclohexan analogen Weise wird das *Methylcyclohexan mit Schwefel unter Druck* erhitzt u. das Reaktionsprod. fraktioniert. Die zwischen 100,5 u. 120° siedenden Anteile geben bei der Nitrierung das *Trinitrotoluol* vom F. 82°. Aus der Fraktion vom $Kp._{11}$ 80—130° wird *Thiokresol* isoliert. — Die bei der Fraktionierung des Reaktionsprod. aus *Schwefel* u. *Octonaphthen* (*m-Dimethylcyclohexan*) erhaltenen Öle reagieren mehr oder weniger stark mit Brom oder Permanganat. Die zwischen 30 u. 90° bei 11 mm Druck siedenden Anteile geben bei

der Nitrierung das bei 181—182° schm. *Trinitro-m-xylol.* Destilliert man die Fraktion vom $Kp._{11}$ 90—100° unter gewöhnlichem Druck, so geht zwischen 210 u. 215° ein *Thio-m-xylol*, $C_8H_9 \cdot SH$, über, das ein in A. wenig l. und daraus in Nadeln krystallisierendes Hg-Salz, $(C_8H_9S)_2Hg$, liefert. Die Ausbeute an dem Thioxylenol ist gering; diese Tatsache findet darin ihre Erklärung, daß neben ihm m,m'-Dimethyldibenzyl, $(CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2—)_2$, entsteht, das aus der Fraktion vom $Kp._{12}$ 110 bis 180° durch wiederholte Dest. isoliert wird. Dieser KW-stoff wird auch beim Erhitzen von m-Xylol mit Schwefel unter Druck erhalten; ob er aus einem Dihydro-m-xylol gewonnen werden kann, bedarf noch der näheren Unters. Es scheint also bei der Einw. von Schwefel auf Octonaphthen unter Druck außer wahrscheinlichen Übergängen zu Hydroxylolen und zum Thioxylenol ein solcher zum Xylol selbst intermediär stattzufinden. — Genetische Beziehungen zwischen den aromatischen u. hydroaromatischen KW-stoffen des Petroleums sind nicht bekannt. Für das Auftreten der beiden Kohlenwasserstoffgruppen in den Erdölen gibt es vorläufig kaum eine Erklärung. (Petroleum **11**. 978—82. 5/7. Berlin.) SCHMIDT.

John Walter Smith, *3-Phenanthrol-4-aldehyd. 3-Phenanthrol-4-aldehyd*, $C_{15}H_{10}O_2$ (s. nebenstehende Formel), aus 10 g 3-Phenanthrol in 50 ccm Bzl., 12 g $AlCl_3$ und 14 ccm HCN bei 1-stünd. Einleiten von HCl bei 0°; man läßt 1—2 Stdn. bei 45° stehen, fügt Eis hinzu und kocht 3 Stdn. mit W.; citronengelbe Nadeln aus PAe., F. 98°, $Kp._2$ 170°, kl. in sd. W., sll. in h. A., Bzl., Ä., wl. in PAe.; l. in NH_3, Na_2CO_3, NaOH; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. stark grün; die Konstitution folgt aus der Überführung in Morphol (G. BARGER, worüber später berichtet wird). — *3-Oxyphenanthralanilin*, $C_{21}H_{15}ON$, aus den Komponenten beim Erhitzen in A., orangegelbe Krystalle aus A., F. 117—118°. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 568 bis 570. Mai. [4/5.] London, Chelsea Gardens. LISTER Inst.) FRANZ.

Alfred Schaarschmidt, *Über Benzoylenanthranil und Bisanthranile, sowie Anthrachinonazide.* (Experimentell bearbeitet mit **Andree Constandachi** u. **Max Thiele**.) (Vorläufige Mitteilung.) Anthrachinondiazoniumsalze geben in wss. Lsg. mit Natriumazid *Anthrachinonazide.* Das *Anthrachinon-2-azid* (II.) ist farblos und wird von sd. W. nicht verändert. Das schwach gelb gefärbte *Anthrachinon-1-azid* (I.) spaltet dagegen beim Kochen mit W. Stickstoff ab und geht in eine intensiv gelb gefärbte Verb. über, die die Formel III. oder IV. besitzt und *3,4-Benzoylenanthranil* genannt wird. In analoger Weise erhält man aus dem 1,5-Anthrachinonbisdiazoniumsalz über das Diazid die Verb. V. und aus dem 1,4-Diaminoanthrachinon über die Diazoverb. und das Diazid die Verb. VI. Die Verbb. V. u. VI. sind Bisanthranile. Die Verb. VI. ist das 3,3'-Phenylderivat eines noch unbekannten Grundkörpers und wird als *Isobisanthranil* bezeichnet, während in der Verb. V. das *Bisanthranil* selbst vorliegt. Alle diese Anthranilkörper sind bedeutend heller gefärbt, als die entsprechenden Aminoanthrachinone. Die stärkste Aufhellung erleidet das 1,4-Diaminoanthrachinon bei der Umwandlung in das Isobisanthranil. 1-Aminoanthrachinon und 1,5-Diaminoanthrachinon sind rot, bezw. braunrot gefärbt und die entsprechenden Anthranile gelb, bezw. braun, während das violettblaue 1,4-Diaminoanthrachinon ein rot gefärbtes Dianthraniloderivat liefert. Die neuen Anthranile lösen sich in konz. H_2SO_4, und zwar das 3,4-Benzoylenanthranil ohne Fluorescenz, die beiden Bisanthranile mit stark gelbgrüner. Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf höhere Temp. zers. sich die Anthranile unter B. von Oxyaminoanthrachinonen. Dieselbe Zers. erleiden die Azidoanthrachinone schon bei niederen Tempp. durch konz. H_2SO_4. Die Anthranil- und Azidoderivate

können auch aus den Perbromiden der Anthrachinondiazoniumsalze mittels Ammoniak dargestellt werden, worüber später berichtet werden soll.



Das *1-Azidoanthrachinon* (I.) wird als schwach gelblicher Nd. erhalten, wenn man 1-Aminoanthrachinon in konz. H_2SO_4 mittels $NaNO_2$ diazotiert und das erhaltene saure Diazoniumsulfat in W. mit einer wss. Lsg. von Natriumazid umsetzt. — *3,4-Benzoylenanthranil* (III. oder IV.). Durch Kochen der Azidoverb. mit W. Gelbe Nadeln aus Eg., schm. oberhalb 300°; l. in sd. Eg. etwa 1 : 40; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *Bisanthranil* (V.). Man diazotiert 1,5-Diaminoanthrachinon in konz. H_2SO_4 mit $NaNO_2$ bei ca. 30°, fällt das Diazoniumsalz durch Aufgießen der Lsg. auf Eis, setzt es in wss. Lsg. mit Natriumazid um und kocht das sich ausscheidende, gelb gefärbte 1,5-Diazoanthrachinon mit der Lsg. Stark glänzende, stahlblaue Nadeln aus Xylol; schm. nicht bis 300°; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. — *Isobisanthranil* (VI.). Durch Umsetzen von Anthrachinon-1,4-bisdiazoniumsulfat mit Natriumazid in W. und Verkochen des Azids. Rotbraunes Krystallpulver aus Eg., schm. oberhalb 300°; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe u. gelbgrüner Fluorescenz. — *5-Chlor-3,4-benzoylenanthranil.* Aus 1-Amino-4-chloranthrachinon analog dem Benzoylenanthranil. Gelbe Nadeln, F. 212°. — *7-Brom-3,4-benzoylenanthranil.* Aus 1-Amino-2-bromanthranil analog dem Benzoylenanthranil. Gelbe Nadeln, F. 242°. — *Anthrachinon-2-azid* (II.). Aus dem Anthrachinon-2-diazoniumsulfat in W. mittels einer wss. Lsg. von Natriumazid. Farbloses Pulver; gelbliche Nädelchen aus Eg., F. 160°; färbt sich am Licht gelbbraun; geht beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 in Oxyaminoanthrachinon über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1632—37. 22/7. [20/6.] Berlin. Techn.-chem. Inst. der Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

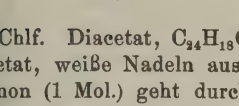
Paul Horrmann und **Hans Wächter**, *Über die Aufspaltung des Pikrotoxins mit methylalkoholischer Kalilauge und über die Pikrotoxinsäure.* (Vgl. S. 130.) Die α-Pikrotinsäure spaltet beim Erhitzen über den F. ein Molekül W. unter B. von Pikrotoxinsäure und Pikrotinlacton ab. Die Pikrotoxinsäure ist eine ungesättigte Verb., das Pikrotinlacton ein γ-Lacton. Da bei der Wasserabgabe aus der α-Pikrotinsäure fast die Gesamtmenge der S. in Form der ungesättigten Pikrotoxinsäure und des Pikrotinlactons wiedergewonnen wird, so läßt sich der Reaktionsverlauf durch die Annahme erklären, daß die α-Pikrotinsäure eine β-Oxysäure sei. Diese SS. können bei der Dest. oder beim Erhitzen über den F. in W. und in a,β- und β,γ-ungesättigte SS. zerfallen, von welchen die letzteren durch Isomerisation in γ-Lactone übergehen. Das Pikrotinlacton kann also aus der intermediär gebildeten β,γ-ungesättigten S. entstanden sein, während die Pikrotoxinsäure die Doppel-

bindung in α,β-Stellung zum Carboxyl haben muß. Die Vff. suchen diese Annahme experimentell zu stützen. Die *Pikrotoxinsäure* wird unter Berücksichtigung der bisherigen Erfahrungen aus Pikrotoxin direkt durch Aufspaltung mittels methylalkoh. Alkalis gewonnen; hierbei entstehen das *K-Salz der β-Pikrotinsäure*, der *Halbester der Pikrotoxindicarbonsäure*, die *Methylester der Pikrotoxinsäure* und *der α-Pikrotinsäure*, die durch Verseifung die freien SS. u. als Nebenprod. *Pikrotinlacton* liefern. Die Pikrotoxinsäure entfärbt als Verb. mit einer doppelten Bindung Brom in Eg. und $KMnO_4$ in Sodalsg. in der Kälte. Bei einem Überdruck von einer Atmosphäre nimmt sie in Ggw. von Palladiumchlorür 2 Atome Wasserstoff unter B. der *Dihydropikrotoxinsäure*, $C_{15}H_{20}O_7$, auf. Mit Ozon gibt die Pikrotoxinsäure in Essigester ein Ozonid $C_{15}H_{18}O_{10}$. Aus diesem entsteht bei der Behandlung mit W. Ameisensäure, etwas CO_2 und die *Pikrotoxinonsäure*, $C_{14}H_{16}O_8$. Letztere ist eine Ketonsäure und geht beim Erhitzen über ihren Zersetzungspunkt unter Abspaltung von W. in eine *Verb.* $C_{14}H_{10}O_5$ über, deren Molekulargröße bei der Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht bestimmt werden kann. Für den weiteren oxydativen Abbau wird die Pikrotoxinonsäure mittels CH_3J in den *neutralen Ester*, $C_{16}H_{20}O_8$, übergeführt, der mit wss. KOH zu dem *Methyläther der Pikrotoxinonsäure*, $C_{15}H_{18}O_8$, verseift werden kann. Bei der Behandlung dieser Verb. mit $KMnO_4$ oder CrO_3 erfolgt bei gewöhnlicher Temp. keine Einw., bei höherer Temp. Abbau zu niederen SS. Bei der Oxydation der Pikrotoxinonsäure selbst mit konz. Salpetersäure erhält man eine *zweibasische Säure* $C_{14}H_{14}O_{10}$, die weder auf ammoniakalische Silberlsg., noch auf FEHLINGsche Lsg. reduzierend wirkt und auch kein Carbonyl mehr enthält. Die Oxydation hat also an der Ketongruppe angegriffen. — Die Annahme, daß es sich bei der B. von Pikrotoxinsäure und Pikrotinlacton aus der α-Pikrotinsäure und bei dem Zerfall von β-Oxysäuren in W. und in α,β- und β,γ-ungesättigte SS., bezw. in γ-Lactone um analoge Vorgänge handelt, bestätigt sich nicht; die Pikrotoxinsäure ist keine α,β-ungesättigte S. Nach der Spaltung ihres Ozonids in Ameisensäure und Pikrotoxinonsäure ist die Doppelbindung endständig in Form einer Vinylgruppe vorhanden.

Über die Aufspaltung des Pikrotoxins mittels methylalkoh. Kalilauge und über die Isolierung der Spaltungsprodd. (s. auch Einleitung) ist Näheres im Original einzusehen. — *Acetylverb. der Pikrotoxinsäure*, $C_{17}H_{20}O_8$. Beim Kochen von Pikrotoxinsäure mit Essigsäureanhydrid. Krystalle aus W., F. 206°; ll. in A., Ä., Lg., Chlf., l. in Bzl., Eg., W. — $Ag \cdot C_{17}H_{19}O_8 + 2H_2O$. Krystalle aus verd. A. — *Dihydropikrotoxinsäure*, $C_{15}H_{20}O_7$. Aus Pikrotoxinsäure in W. mit Wasserstoff unter einer Atmosphäre Überdruck in Ggw. von Palladiumchlorür. Nadeln mit 1 Mol. W. aus W., F. 252°; l. in W., Eg., ll. in A., unl. in Bzl., Lg., Chlf.; $[\alpha]_D^{17,5} = 94°\,53'$ (in absol. A.; c = 3,083). — *Äthylester*. Aus dem Ag-Salz der S. und C_2H_5J in sd. absol. A. Nadeln mit $^1/_2$ Mol. W. aus W., F. 170°; l. in W., Bzl., ll. in A., Eg., Chlf., unl. in Lg.; $[\alpha]_D^{17,5} = +70°\,51°$ (in absol. A.; c = 2,752). — *Methylester*, $C_{16}H_{22}O_7$. Nadeln aus W., F. 205°; $[\alpha]_D^{17,5} = +70°\,16'$ (in absol. A.; c = 2,584). — *Pikrotoxinsäureozonid*, $C_{15}H_{18}O_{10}$. Aus wasserfreier Pikrotoxinsäure in Essigester mittels schwachen, gewaschenen Ozons. Amorphe Krusten. — *Pikrotoxinonsäure*, $C_{14}H_{16}O_8$. Beim Kochen des Ozonids mit W. neben Ameisensäure und CO_2 oder beim Ozonisieren von krystallwasserhaltiger Pikrotoxinsäure. Wasserhaltige, prismatische Krystalle aus W.; beginnt bei 225° sich zu bräunen; zers. sich bei 260° vollständig; l. in W., Eg., A., wl. in Aceton, Essigester, unl. in Bzl., Lg., Chlf., Ä.; $[\alpha]_D^{17,5} = +102°\,23'$ (in absol. A.; c = 2,515). — *Semicarbazon*, $C_{15}H_{19}O_8N_3 + 2H_2O$. Krystalle aus W.; zers. sich bei 197°; l. in W., Eg., ll. in A., unl. in Bzl., Lg., Chlf. — *Oxim*, $C_{14}H_{16}O_7 : N \cdot OH$. Aus der S. und freiem Hydroxylamin in absol. Methylalkohol. Krystalle aus Essigester; zers. sich bei 206°; l. in Eg., A., W., unl. in Chlf., Lg., Bzl. — *Kondensationsprod. mit*

Phenylhydrazin, $C_{14}H_{16}O_7 : N \cdot NH \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$. Aus Pikrotoxinonsäure in W. mittels Phenylhydrazin in Essigsäure. Schwach gelb gefärbte Nadeln aus A.; zers. sich bei 207°; l. in A., W., Eg., unl. in Bzl. und Chlf. — *Verb.* $C_{14}H_{10}O_5$. Beim Erhitzen von Pikrotoxinonsäure im Vakuum auf 250°. Gelbbraune M.; Zersetzungspunkt oberhalb 300°. — *Methylester des Pikrotoxinonsäuremethyläthers*, $C_{16}H_{20}O_8$. Aus Pikrotoxinonsäure, Ag_2O und CH_3J auf dem Wasserbade. Krystalle aus A., F. 157°; l. in A., W., Bzl., ll. in Chlf., Eg. u. in Lg.; $[\alpha]_D^{17,5} = +111° 30'$ (in absol. A.; c = 1,149). — *Semicarbazon*, $C_{16}H_{20}O_7 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Prismatische Tafeln aus W.; Zersetzungspunkt 239°; l. in W., ll. in Eg.; sonst unl. — *Methyl äther der Pikrotoxinonsäure*, $C_{15}H_{18}O_8$. Aus dem Methylester des Pikrotoxinonsäuremethyläthers mittels sd. $^1/_{10}$-n. KOH. Krystalle aus W., F. 185°; l. in A., W., ll. in Eg., unl. in Lg., Chlf., Bzl.; $[\alpha]_D^{17,5} = +108° 30'$ (in absol. A.; c = 1,283). — *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{18}O_7 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln aus A., bräunt sich bei 205°; zers. sich bei 211°; l. in A., Eg., unl. in W., Lg., Chlf., Bzl. — *Dicarbonsäure*, $C_{14}H_{14}O_{10}$. Aus der Pikrotoxinonsäure mittels konz. HNO_3 auf dem Wasserbade. Prismatische Krystalle aus W., bräunt sich bei 270°; zers. sich bei ca. 300°; l. in W., A., Aceton und Methylalkohol; sonst meist unl.; $[\alpha]_D^{17,5} = +76° 59'$ (in absol. A.; c = 1,353). — $Ag_2 \cdot C_{14}H_{12}O_{10}$. — $Ba \cdot C_{14}H_{12}O_{10}$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1554—67. 22/7. [7/7.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

N. v. Danaila und **C. Candea**, *Über die Konstitution der Phenol- u. Dimethylanilinthionaphthenchinone und ihrer Farbabkömmlinge.* Die Kondensationsprodd. des *2,3-Diketodihydrothionaphthens* mit den Phenolen und tertiären Basen sind, ebenso die aus ihnen entstehenden Farbstoffe, den Isatinderivaten analog. — *3-Diphenol-2-diketodihydrothionanphthen* (*Diphenolthionaphthenchinon*), $C_{20}H_{14}O_8S$ (I.), durch Lösen von 2 g Thionaphthenchinon in 10 g geschm. Phenol u. Versetzen der roten Lsg. tropfenweise mit konz. H_2SO_4, bis die Fl. nahezu farblos geworden ist. Kleine, weiße Krystalle aus verd. A., F. 225 bis 226°, ll. in A., Ä., Aceton, Eg. u. Pyridin, swl. in Chlf. Diacetat, $C_{24}H_{18}O_5S$, aus dem Diphenol und Essigsäureanhydrid + Na-Acetat, weiße Nadeln aus A., F. 219°, ll. in Chlf. — Das Diphenolthionaphthenchinon (1 Mol.) geht durch Oxydation mit Ferricyankalium (4 Mol.) in alkal. Lsg. (6 Mol. KOH in $^1/_{10}$-n. Lsg. oder 3 Mol. $Ba(OH)_2$ in $^1/_5$-n. Lsg.) bei gewöhnlicher Temp. im Laufe von 72 Stdn. in *o-Thioxyaurin* (*Diphenolthionaphthenchinonrot*), $C_{18}H_{14}O_5S = O : C_6H_3(SH) : O(C_6H_4OH)_2$ oder $OH \cdot C_6H_3(SH)_6C(C_6H_4OH) : C_6H_4 : O$, orangefarbenes Pulver, über. Durch Reduktion in essigsaurer Lsg. mittels Zinkstaub erhält man das entsprechende *Leukodiphenolthionaphthenchinonrot*, $C_{19}H_{16}O_3S = OH \cdot C_6H_3(SH)CH(C_6H_4OH)_2$, F. 192—193°.

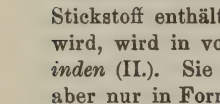
I. 

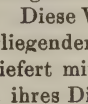
Dithiophenolthionaphthenchinon, $C_{19}H_{14}OS_3$, aus Thionaphthenchinon und Thiophenol in Ggw. von $KHSO_4$, zum Schluß bei 140°, weiße Nadeln aus verd. A. oder Essigsäure, F. 59—60°, l. in A., Ä., Bzl., Chlf., unl. in Alkalien, gibt kein Acetylderivat. — *Di-α-thionaphtholthionaphthenchinon*, $C_{28}H_{18}OS_3$, aus Thionaphthenchinon und α-Thionaphthol in Ggw. von $KHSO_4$ bei 180—200°, weiße Prismen aus verd. A., F. 86°, unl. in Alkalien, gibt kein Acetylderivat. — *Dimethylanilinthionaphthenchinon*, $C_{24}H_{24}ON_2S$, aus Thionaphthenchinon u. Dimethylanilin in Ggw. von $KHSO_4$ unter Zusatz von Sand bei 150°. Krystalle aus verd. Pyridin, F. 184,5°, ll. in Chlf., etwas schwerer in A. und Ä.

Das Dithiophenol- u. Di-α-thionaphtholthionaphthenchinon besitzen eine andere Konstitution als das Diphenolthionaphthenchinon. Die beiden ersteren Verbb. sind in Alkalien so gut wie unl. u. geben bei der Oxydation in alkal. Lsg. keine Farbstoffe und keine Acetylderivate. — Das farblose Dimethylanilinthionaphthenchinon

gibt wie das Dimethylanilinisatin bei der Oxydation mit PbO_2 in essigsaurer Lsg oder mit Chloranil eine malachitgrünartige Färbung. Die Oxydation des Dimethyl anilinthionaphthenchinons verläuft jedoch schwer, bezw. sehr unvollständig. (Bull de l'Acad. Roum. **4**. 334—45. 12/3.; Buletinul de Chimie **18**. 7—16. April—Juni Bukarest. Chem.-techn. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Anna Mannessier, *Über das 2,3-Dithiosulfinden.* Vf. hat vor einiger Zeit (Gazz. chim. ital. **45**. I. 540; C. **1915**. II. 696) berichtet, daß Saccharin beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 220° *Thiosaccharin* (I.) liefert, daß daneben aber noch in kleiner Menge eine intensiv rote Verb. entsteht, die Schwefel, aber keinen Stickstoff enthält. Diese Verb., die unter geeigneten Bedingungen zum Hauptprod wird, wird in vorliegender Arbeit beschrieben. Sie erwies sich als *2,3-Dithiosulfinden* (II.). Sie liefert mit Alkalien offenbar Thiosalicylsäure, $C_6H_4(SH)COOH$, die aber nur in Form ihres Disulfids isoliert werden konnte. Bei der Reduktion wurde in kleiner Menge eine Substanz erhalten, die wahrscheinlich den Grundkörper dieser Gruppe, das *Dithioinden* (III.), darstellt. Auch aus Thiosaccharin konnte beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid Dithiosulfinden erhalten werden.



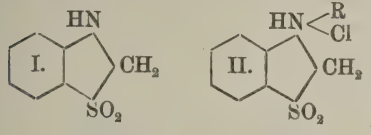


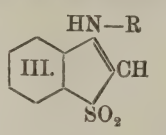
IV. $C_6H_4<\begin{matrix}S\\CO\end{matrix}>C_6H_4$

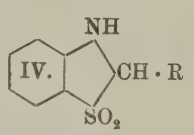
Experimentelles. *2,3-Dithiosulfinden*, $C_7H_4S_3$ (II.). Aus Saccharin u. Phosphorpentasulfid bei 225—230°. In gleicher Weise aus Saccharinnatrium oder aus Thiosaccharin mit besserer Ausbeute. Intensiv rote, strahlig angeordnete Nadeln aus Eg. Bei schneller Abkühlung goldglänzende Blättchen, F. 98°; unl. in k., swl in sd. W.; l. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Geschmacklos, unl. in k. Alkali. Liefert beim Kochen mit Alkali *Dithiosalicylsäure* (*Disulfid der Thiosalicylsäure*), $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Gelblichweiße Flocken, F. 280—290° unl. in W. Schwierig krystallisierbar; l. in Alkali. Ohne Salzbildung l. in Pyridin. Gibt beim Schütteln mit Bzl. und konz. Schwefelsäure *Thioxanthon* (IV.). — Bei der Reduktion mit Natrium und sd. A. liefert das Dithiosulfinden ebenfalls Dithiosalicylsäure und daneben anscheinend *Dithioinden* (III.). Gelblichweiße Blättchen aus A., F. 214°; unl. in SS. und Carbonaten. (Gazz. chim. ital. **46**. I. 231—40. 18/3. [28/1.] Pavia. Inst. f. allgemeine Chemie der Univ.) POSNER.

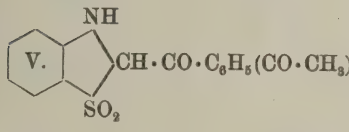
M. Claasz, *Über die Einwirkung von Halogenverbindungen auf Sulfurylindoxyl* (*IV. Abhandlung über heterocyclische Sulfone.*) Dem Sulfurylindoxyl (I.) kann man entgegen den früheren Angaben (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 619; C. **1916**. I. 746) gewisse, wenn auch schwache, basische Eigenschaften nicht absprechen. Es läßt sich nämlich mit Eg.-Salzsäure in ein Chlorhydrat überführen. Merkwürdigerweise ist dieses in W. unl.; erst beim Erwärmen erfolgt Lsg., jedoch unter vollständiger Hydrolyse und Abscheidung der Base. — Die Reaktivität der Methylenwasserstoffe ließ die Frage entstehen, ob bei Einw. von Halogenverbb. mit beweglichem Halogen die Substituenten an den Stickstoff oder an das α-Kohlenstoffatom treten würden. Der basische Charakter der Verb. sprach für B. von N-Derivaten. Diese entstehen jedoch ausnahmslos nicht, in allen untersuchten Fällen erfolgt Substitution am Kohlenstoff. Die Methylenwasserstoffe sind also reaktiver als der Imidwasserstoff. — Die Rk. verläuft aber nicht immer derart, daß das Halogen einen Methylenwasserstoff sofort als Halogenwasserstoff heraus nimmt, und der Rest an das C-Atom tritt. Es entstehen in wasserfreien Medien zunächst Ammoniumsalze (vgl. II.), welche dann durch Sodalsg. zers. u. umgelagert

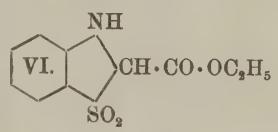
werden (vgl. III. und IV.). Im Rohr unter Druck erhält man sogleich die umgelagerten Prodd. IV. (Die Rk. erinnert an die *Kernwanderung* bei aromatischen Aminen oder Phenolen und ist *bei Fünfringen* wohl noch nicht festgestellt.) — Zu den Verss. wurden Benzoylchlorid, Acetylchlorid, Chlorameisensäureester, Äthylphenylharnstoffchlorid, Jodmethyl und Isatinchlorid herangezogen. Die Prodd. der Rk. mit den drei ersten Agenzien sind die Verbb. V. und VI. Mit Äthylphenylharnstoffchlorid, welches nur über 100° einwirkt, entsteht nicht, wie zu erwarten, ein Anilid VIII., sondern dieses geht unter Verlust des Anilinrestes in das *Disulfurylindoxylketon* (IX.) über. Die abgespaltene HCl verseift das Anilid, bevor sämtliches Chlorid in Rk. getreten ist; denn bei Anwendung molekularer Mengen der Komponenten wurde immer die Hälfte des Chlorids unverändert zurückerhalten, was für besondere Labilität des Anilids spricht. Ein Anilid läßt sich auch nicht durch Kochen des Esters VI. mit einer Aminbase herstellen; auch dieses zerfällt hierbei, und zwar in Diphenylharnstoff und Sulfurylindoxyl.

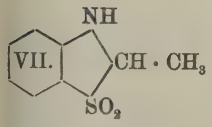


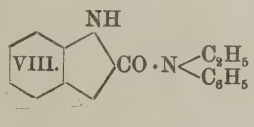


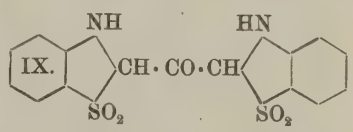


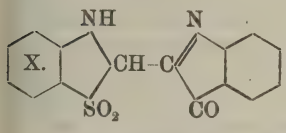


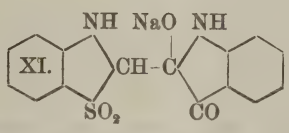


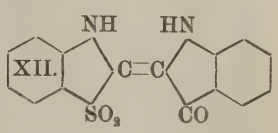












Die Mittelstellung der Methingruppe zwischen den Gruppen CO und SO_2 in den Ketonen I. und IX. bietet die Möglichkeit einer Tautomerie SO_2—C=C(OH). In dieser aci-Form sind diese Ketone in Lauge l., werden aber schon durch CO_2 wieder gefällt, ein zwingender Beweis für tatsächliche C-Derivate. Beim Sulfurindoxylsäureester ist diese Desmotropie ausgeschlossen, ihm fehlt daher die Alkalilöslichkeit. — Die Fällung aus Isatinchlorid und Sulfurylindoxyl stellt nicht das Ammoniumsalz dar, sondern ist das Kondensationsprod. selbst (vgl. X.). Die HCl-Abspaltung vollzieht sich hier ohne Zusatz von Soda, Sodazusatz ist sogar schädlich, er spaltet das Kondensationsprod. in seine Komponenten. Die Haftfestigkeit am Methinkohlenstoff ist hier noch geringer als beim Sulfurylindoxylsäureester. — Das Isatosulfurylindoxyl (X.) wird von Alkali mit tiefblauer, in Ton und Farbstärke dem Indigotin äußerst ähnlicher Farbe gelöst. Das Salz XI. ist besonders in Ggw. von überschüssigem Alkali wenig beständig. Der Farbstoff entsteht durch Anlagerung von Natriumhydroxyd an die Doppelbindung C:N; daraus ergibt sich seine Konstitution zu XI. Der Farbstoff ist verküpbar, die Hydrosulfitküpe ist farblos; gegen SS. ist er sehr empfindlich, CO_2 fällt aus der blauen Lsg. einen braunen, dann gelbstichig rot werdenden Nd. Dieser Farbenumschlag verrät die

Wasserabspaltung zwischen den mittelständigen C-Atomen und die Herst. der doppelten Bindung. Das rote Endprod. ist daher nichts anderes als der aus dem Isatosulfurylindoxyl (X.) durch Alkali umgelagerte isomere Sulfurylindoxyl-α-indolindigo XII. Beide Verbb. unterscheiden sich durch das Verhalten gegen konz. Natronlauge. Das Isatinderivat (X.) löst sich mit tiefblauer Farbe sofort auf, das Indigoid (XII.) dagegen bleibt vollkommen unverändert, erst beim Verdünnen mit W. tritt blaue, bezw. violette Färbung auf. An den Heteroatomen C : N erfolgt also die Anlagerung von Alkali weit leichter als an der Doppelbindung C : C. In beiden Fällen entstehen dieselben Salze, sie werden beide in Sulfurylindoxyl und Isatin, bezw. Isatinsäure gespalten. Ein Zerfall in Aldehyd und Anthranilsäure, wie er bei anderen Indigoiden stattfindet, konnte nicht wahrgenommen werden.

Sulfurylindoxylphenylketon, $C_{14}H_{11}O_3NS$ (V.); aus 1 Mol. Sulfurylindoxyl beim Erwärmen mit $1^1/_2$ Mol. Benzoylchlorid und verd. NaOH; derbe Prismen (aus verd. Essigsäure); F. 124—125°; ll. in A., Ä., Bzl. und Chlf., wl. in Lg.; ll. in verd. NaOH; wird aus der Lsg. durch CO_2 gefällt. — *Sulfurylindoxylmethylketon*, $C_9H_9O_3NS$ (vgl. V.); aus 1 Mol. Sulfurylindoxyl beim Erwärmen mit ca. $1^1/_2$ Mol. Acetylchlorid und Bzl. und Schütteln mit Sodalsg.; Blättchen (aus verd. Essigsäure); F. 144—145°; ll. in A., Bzl., Aceton und Chlf., wl. in Ä.; ll. in Lauge, CO_2 fällt. — *Sulfurylindoxylsäureäthylester*, $C_{10}H_{11}O_4NS$ (VI.); aus 1 Mol. Sulfurylindoxyl, $1^1/_2$ Mol. Chlorameisensäureester und Bzl. auf dem Wasserbad; man schüttelt mit Sodalsg.; glänzende Blättchen (aus A.); F. 134—135°; ll. in Essigsäure, Aceton und Chlf., swl. in Ä. und Lg.; unl. in NaOH; färbt sich am Licht hellrosa. — *α-Methylsulfurylindoxyl*, $C_8H_9O_2NS$ (VII.); aus Sulfurylindoxyl mit Jodmethyl und Methylalkohol bei 120° nach 4 Stdn.; Nadeln (aus sehr verd. A.); F. 102°; sll. in Essigsäure, Ä., Chlf. und Aceton, l. in h. W., swl. in Lg. — HCl-Salz; harte, krystallinische M. — *Disulfurylindoxylketon*, $C_{15}H_{12}O_5N_2S_2$ (IX.); aus 1 Mol. Sulfurylindoxyl mit 1 Mol. Äthylphenylharnstoffchlorid und Bzl. bei 120 bis 130° nach einigen Stunden; unl. Nadeln (aus Eg.); F. 247°; swl. in sd. Pyridin; unl. in wss. NaOH; l., wenn in Pyridin gel., mit W. bis zur beginnenden Trübung versetzt, dann Natronlauge zugefügt wird. — *Isatosulfurylindoxyl* (X); *Sulfurylindoxyl-α-indolindigo* (XII.), $C_{15}H_{10}O_3N_2S$; man erwärmt Isatin mit Bzl. und PCl_5 und gießt die w. Lsg. in eine solche von Sulfurylindoxyl in Bzl.; braune Fällung; löst sich in 10%ig. NaOH zu blauer Lsg., aus welcher CO_2 einen ziegelroten Nd. abscheidet, welcher im Verbrennungsrohr als rotbrauner Beschlag sublimiert; F. 171—172°; ll. in A., Chlf., Bzl., Aceton und Pyridin, wl. in Ä.; l. in W. mit gelbroter Farbe, die mit NaOH in Violett umschlägt; in A. und konz. Lauge ist die Lsg. tiefdunkelblau; beim Erwärmen mit NaOH oder Sodalsg. tritt Spaltung in Sulfurylindoxyl und Isatinsäure ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1408—15. 24/6. [30/5.] Org.-chem. Lab. Techn. Hochschule Danzig.) BLOCH.

Amé Pictet und **Pierre Stehelin**, *Bildung von Pyridinbasen durch Kondensation von Ketonen und Amiden.* (Vgl. PICTET und TSAN QUO CHOU, C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 127; C. **1916**. I. 1248.) Verss., durch Kondensation von 2 Mol. Aceton mit 1 Mol. Acetamid in Ggw. eines wasserentziehenden Mittels zum s. Trimethylpyridin zu gelangen, schlugen fehl, weil das Acetamid bereits vor der Kondensation in Nitril verwandelt wird. Dagegen erhält man das *s. Trimethylpyridin* in einer Ausbeute von 2—3%, wenn man das erwähnte Gemisch von Keton und Amid für sich im Rohr auf 250° erhitzt. In analoger Weise läßt sich durch Erhitzen auf 275° aus 2 Mol. Acetophenon u. 1 Mol. Benzamid das *s. Triphenylpyridin* in einer Ausbeute von 9% gewinnen. Eine Kondensation von Formamid und Acetaldehyd zu Pyridin gelang nicht, auch dann nicht, wenn der Acetaldehyd durch Paraldehyd, Acetal oder Trithioparaldehyd u. das Formamid durch Thioformamid

ersetzt wurden. Von basischen Prodd. wurden hierbei nur das *Aldehydin* von BAEYER u. ADER erhalten. Beim Erhitzen eines Gemisches von Paraldehyd und Acetamid auf 280° wurde eine geringe Menge von *α-Picolin* gewonnen; eine gleichzeitige B. von Allylpyridin konnte nicht beobachtet werden. — *s. Triphenylpyridin*, $C_{23}H_{17}N$, farblose Prismen, F. 137°, besitzt fast keine basischen Eigenschaften, krystallisiert unverändert aus h. konz. HCl, wl. in A., unl. in W., l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Fluorescenz. Pikrat, $C_{23}H_{17}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, lange, citronengelbe Nadeln aus A., F. 192,5°. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **41**. 469—74. 15/6.; C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 876—78. [5/6.*] Genf. Lab. für organ. Chemie d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

R. F. Weinland und **Edmund Bässler**, *Über Eisen-Acetylaceton-Pyridinverbindungen. Ferriacetylacetonat*, $Fe[O \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot CH_3]_3$, ist in W. mit roter, in verd. Mineralsäuren mit tiefvioletter Farbe l. (vgl. URBAIN, DÉBIERNE, C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 302). Es gelang nicht, aus diesen Lsgg. ein Salz des vermeintlichen basischen Komplexes: Fe + Acetylaceton zu bekommen. Dagegen war es möglich, *pyridinhaltige Ferriacetylacetonverbb.* darzustellen, und zwar *Chloride, Rhodanide, Rhodanidchloride* und *Rhodanidacetate*. — Darst. der Chloride. 1. Eine absol. alkoh. Lsg. von wasserfreiem $FeCl_3$ wird mit Acetylaceton und Pyridin versetzt. Die Zus. der Verbb. ist von den Mengenverhältnissen der Komponenten abhängig. — 2. Eine Lsg. von Ferriacetat in absol. A. + alkoh. HCl wird mit Acetylaceton und Pyridin versetzt und am Rückflußkühler erhitzt. — 3. Gefälltes und getrocknetes Fe_2O_3 wird mit alkoh. HCl unter Zusatz von Acetylaceton und Pyridin erhitzt. — 4. Ferriacetylacetonat wird mit alkoh. HCl und Pyridin erhitzt. — Der Enolrest des Acetylacetons (I.) wird im folgenden mit ac bezeichnet. 1 Mol. Acetylaceton sättigt hierbei eine Hauptvalenz des Fe. Es wurde in einem Falle beobachtet, daß 1 Mol. Acetylaceton 2 Hauptvalenzen des Fe absättigt. Man muß dann doppelte Enolisierung des Acetylacetons annehmen; den doppelten Enolrest (II.) bezeichnen Vff. mit acac. Wenn sich ein ganzes Mol. Acetylaceton durch eine Nebenvalenz eines der beiden O-Atome mit Fe verbindet, schreiben Vff. ac H. Folgende Chloride wurden erhalten: 1. $Fe_4(ac)_4Cl_8Py_8$; 2. $Fe_4(ac)_8Cl_4Py_4$; 3. $Fe_4(ac)_4(ac\,H)_4Cl_8Py_4$; 4. $Fe_4(ac)_4(ac\,H)_8Cl_8Py_5$; 5. $Fe_4(ac)_8(ac\,H)Cl_4Py_3$; 6. $Fe_4(ac)_9Cl_2(OH)Py_3$. Diese Verbb., die krystallisiert im auffallenden Lichte schwarzglänzende Körper darstellen, sind in W. nicht unzers. l. In A. sind sie mit tiefroter Farbe l.; nur die Verbb. 1, 3 und 4 lassen sich daraus unzers. umkrystallisieren, aus 2, 5 und 6 entstehen Ferriacetylacetonat und die Verb. 3. In Ä. sind sie wl. mit roter Farbe, ebenso in Chlf. + Bzl.; aus letzterem läßt sich nur 1 unzers. umkrystallisieren, bei den anderen erhält man Umlagerungsprodd. Aus Pyridin scheiden 2—6 die Verb. 1 aus; 1 läßt sich aus Pyridin unzers. umkrystallisieren. Aus Eg. lassen sich die Verbb. nicht unzers. umkrystallisieren. Verd. HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$ lösen mit violetter Farbe; verd. HCl löst unter Zers. zu $FeCl_3$; verd. Essigsäure löst mit roter Farbe. Bei Einw. von 4 oder 8 Mol. Li-Rhodanid auf die violette Verb. 1 findet Ersatz von 4 Cl-Atomen durch 4 Rhodanreste, bei Einw. von 16 Mol. LiCNS ein solcher von sämtlichen 8 Cl-Atomen durch 8 Rhodanreste statt unter B. des Chloridrhodanids, $Fe_4(ac)_4Cl_4(CNS)_4Py_8$, und des Octorhodanids, $Fe_4(ac)_4(CNS)_8Py_8$ (beide braunrot). Aus dem rotvioletten Chlorid 3 entsteht bei Einw. von 4, 8 und 16 Mol. LiCNS das Rhodanid, $Fe_4(ac)_8(CNS)_4Py_4$. Die Rhodanide sind durch Schwerlöslichkeit und Krystallisationskraft ausgezeichnet. Außerdem wurde ein Rhodanid $Fe_4(ac)_8O(CNS)_2Py_4$ beobachtet. Aus alkoh. Lsgg. von Ferriacetat, Acetylaceton, Pyridin und NH_4CNS krystallisieren Verbb. aus, die

außer Rhodan Essigsäure enthalten, z. B. die Verb. $Fe_4(acac)O(CH_3COO)_5(CNS)_3Py_4$. Die Rhodanide bilden strahlige Krystalldrusen mit grünem Oberflächenglanz. Zerrieben stellen sie dunkelbraunrote Pulver dar. Der Strich ist von derselben Farbe. U. Mk. sind sie braunrot durchscheinend. Sie sind swl. in W.; l. mit tiefroter Farbe in verd. SS., in A. mit roter Farbe l., aber schwerer als die Chloride. Die Verbb. enthalten vielleicht das Kation $\left[Fe_4\,{}^{Py_8}_{(ac)_4}\right]$.

Experimenteller Teil. 1. *Violettes Chlorid*, $[Fe_4(ac)_4Py_8]Cl_8$, Darst. s. oben; die beste Ausbeute erhält man beim molekularen Verhältnis: 1 $FeCl_3$, 1 Acetylaceton, 5 Pyridin; schwarzglänzende Krystallaggregate; bei langsamer Krystallisation aus Pyridin oder aus gleichen Teilen Chlf. + Bzl. erhält man Doppelpyramiden; u. Mk. sind kleine Splitterchen violett durchscheinend; das Pulver ist schwarzviolett, der Strich violett (vgl. auch im theoretischen Teil). — 2. *Rotviolettes Chlorid*, $[Fe_4(ac)_4(ac\,H)_4Py_4]Cl_8$; die Verb. kann ausgehend von $FeCl_3$ oder auch von Ferriacetat, Fe_2O_3 und Ferriacetylacetonat dargestellt werden (Näheres im Original); schwarzglänzende Täfelchen; zerrieben ist sie rotviolett; zeigt u. Mk. violetten Dichroismus; läßt sich aus A. unzers. umkrystallisieren; das Verhalten gegen W. usw. vgl. oben. Beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch gleicher Volumina Chlf. und Bzl. krystallisiert zunächst ein gelbgrüner Körper, das *Pyridinsalz einer Eisenchlorosäure*, $[FeCl_4]H$ oder $[FeCl_5]H_2$, aus; hierauf krystallisiert das violette Chlorid 1 und aus der Mutterlauge ein Gemenge von diesem und vom roten *Ferriacetylacetonat* aus. Mit LiCNS gibt das Chlorid das Tetrarhodanid 9 (s. unten). In einer Pyridinlsg. verwandelt es sich in das Chlorid 1. — 3. *Rotviolettes Chlorid*, $[Fe_4(ac)_4(ac\,H)_3Py_5]Cl_8$, dargestellt aus $FeCl_3$, Acetylaceton und Pyridin in alkoh. Lsg. Die Mengenverhältnisse der Komponenten in den Lsgg., aus denen sich die Verbb. 1—5 ausscheiden, sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Die horizontalen Zahlen oben bedeuten Moll. Acetylaceton, die vertikalen links Moll. Pyridin, die übrigen Zahlen die der sich ausscheidenden Verbb.

	1 Mol. $FeCl_3$ (wasserfrei). Moll. Acetylaceton				
Moll. Pyridin	1.	2.	3.	4.	5.
1	1	2 und 3	3	3	3
2	1	2 und 3	2	2	2
3	1		5		
4	1		5		
5	1	1	1		
6—10	1				

Das Chlorid 3 bildet schwarzglänzende Tafeln; läßt sich aus A. unverändert umkrystallisieren. — 4. *Rotviolettes Tetrachlorid*, $[Fe_4(ac)_8Py_4]Cl_4$, B. aus einer Lsg. von Ferriacetonylacetonat (1 Mol.) in alkoh. HCl und Pyridin (je 3 Mol.); schwarzglänzende Täfelchen vom Umriß eines Rhomboids, wie die übrigen Chloride; zerrieben ist das Chlorid dunkelbraunrot, der Strich ist ebenso gefärbt; u. Mk. zeigen die Krystalle schwachen Dichroismus rot und violett. — 5. *Rotes Tetrachlorid*, $[Fe_4(ac)_8ac\,HPy_3]Cl_4$, B. aus Lsgg. von $FeCl_3$, Acetylaceton u. Pyridin im Molekularverhältnis 1 : 3 : 3 u. 1 : 3 : 4 (s. Tabelle); zuerst scheidet sich Ferriacetylacetonat aus, hierauf das Chlorid; schwarzglänzende Täfelchen; zerrieben ist die Verb. rot; u. Mk. sind die Krystalle rot durchscheinend ohne Dichroismus; verwandelt sich in Pyridinlsg. in das Chlorid 1, in alkoh. Lsg. in das Chlorid 2. — 6. *Rotes Dichlorid*, $[Fe_4(ac)_9(OH)Py_3]Cl_2$; B. aus Lsgg. von Ferriacetylacetonat (1 Mol.) in alkoh. HCl (2 Mol.), Pyridin (2 oder 4 Mol.) und A.; schwarzglänzende Täfelchen; das Pulver und der Strich sind rot; rot durchscheinend u. Mk.; verwandelt sich

in Pyridinlsg. in das Chlorid 1. — 7. *Chloridrhodanid*, $[Fe_4(ac)_4Py_8]Cl_4(CNS)_4$, B. aus dem Chlorid 1 in absol. A. mit 4 oder 8 Mol. LiCNS in alkoh. Lsg.; strahlige Krystalldrusen von grünem Oberflächenglanz; das Pulver und der Strich sind dunkelbraunrot; u. Mk. tiefrot durchscheinend; l. in A. mit tiefroter Farbe; swl. in W.; l. in verd. Mineralsäuren mit blutroter Farbe. — 8. *Octorhodanid*, $[Fe_4(ac)_4Py_8](CNS)_8$, B. analog aus dem Chlorid 1 und 16 Mol. LiCNS in alkoh. Lsg.; besitzt ähnliche Eigenschaften wie die Verb. 7. — 9. *Tetrarhodanid*, $[Fe_4(ac)_8Py_4](CNS)_4$, B. aus dem Chlorid 2 oder 5 durch Einw. von 4, 8 oder 16 Mol. LiCNS in alkoh. Lsg. oder aus Ferriacetat in absol. A. durch Einw. von Ba-, Mg- oder Li-Rhodanid, Acetylaceton und Pyridin (Einzelheiten im Original); gleicht im Aussehen usw. den Rhodaniden 7 und 8. — 10. *Dirhodanid*, $[Fe_4(ac)_8OPy_8](CNS)_2$, B. aus Ferriacetat (1 Mol.) in absol. A., NH_4CNS (3 Mol.), Acetylaceton (3 Mol.) und Pyridin (5 Mol.); Eigenschaften wie bei den anderen Rhodaniden. — 11. *Rhodanidacetat*, $[Fe_4(acac)(CH_3COO)_5OPy_4](CNS)_3$, B. aus Ferriacetat, NH_4CNS, Acetylaceton und Pyridin im Molekularverhältnis 1 : 3 : 1 : 5; schwarzbraune Krusten; das Pulver ist dunkelbraunrot; verhältnismäßig ll. in A., Pyridin, Chlf., Bzl., Ä. mit dunkelroter Farbe. (Ztschr. f. anorg. Ch. **96**. 109—38. 11/7. [27/4.] Chem. Lab. Univ. Tübingen.)

SCHÖNFELD.

A. Skita und **W. Brunner**, *Über die Hydrierung heterocyclischer Stoffe.* (*Katalytische Hydrierungen. XII.*) (11. Mitteilung s. SKITA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1685; C. **1915**. II. 1101.) Wie früher gezeigt worden ist, wird im Pyridin und Chinolin der heterocyclische, bezw. aromatisch-heterocyclische Kern mit der erforderlichen Menge Wasserstoff in Ggw. kolloidaler Platinlsgg. abgesättigt. Bei der Übertragung des Verf. auf die Homologen des Pyridins sind Abänderungen erforderlich. Zweckmäßig werden kolloidale Platinlsgg. verwendet, die aus Platinchlorwasserstoffsäure durch Impfen mit kolloidaler Platinlsg. hergestellt werden. Diese kolloidale Lsg. ist unmittelbar vor dem Gebrauch durch Reduktion des Platinchlorids zu bereiten und erst dann die in Eg. gel. Substanz hinzuzugeben. Der Zusatz von Eg. ist bei allen Reduktionen mit Ausnahme der des Pyridins selbst erforderlich, das sich in salzsaurer Lsg. in guter Ausbeute reduzieren läßt. Pyridin gibt bei Zimmertemp. u. einstündiger Reduktion fast quantitativ Piperidin, während bei längerer Reaktionsdauer u. etwas erhöhter Temp. (50°) eine fast vollständige Aufspaltung in NH_3 und Pentan eintritt. Die Reduktion des α-Picolins zum Pipecolin erfolgt viermal schwieriger als die des Pyridins. α,γ-Lutidin und 2,4,5-Kopellidin reduziert man in der Wärme; ebenso verfährt man mit den Pyridin-, bezw. Chinolincarbonsäuren, z. B. mit der α,γ-Phenylchinolincarbonsäure, die in essigsaurer Lsg. bei 50° in ein Tetra- und Dekahydroderivat übergeht. Die Schwierigkeit der katalytischen Reduktion wächst wie beim Bzl. so auch bei den Pyridinen und Chinolinen mit der steigenden Anzahl der Substituenten. Kompliziertere Chinolinabkömmlinge, wie die Chinaalkaloide, sind nur unter besonderen Umständen der katalytischen Reduktion zugänglich. Bereits früher ist das Chinin katalytisch zu Dihydrochinin reduziert worden. Unterwirft man das Chinin oder besser das Dihydrochinin der katalytischen Reduktion bei genügenden Mengen kolloidalen Platins u. bei höherer Temp. als der gewöhnlichen, so erfolgt eine Aufnahme bis zu 6 Mol. Wasserstoff. Bricht man bei einer Absorption von 3 Mol. ab, so erhält man eine krystallinische *Verb.* $C_{19}H_{28}ON_2$, die auch aus Dihydrocinchonidin durch Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff entsteht und als ein *Hexahydrocinchonidin* aufzufassen ist. In analoger Weise geben bei der Reduktion Chinidin und das Cinchonin dasselbe *Hexahydrocinchonin*, $C_{19}H_{28}ON_2$. Bei der Aufnahme von 6 Mol. Wasserstoff liefert das Dihydrochinin eine amorphe *Verb.* $C_{19}H_{34}ON_2$, die aus dem Dihydroderivat durch Reduktion der sekundären Alkoholgruppe und Tetrahydrierung des Chinolinkerns entstanden zu sein scheint.

3 g Pyridin u. 0,7 g Gummi arabicum werden in 86 ccm W. u. 5 g konz. HCl gelöst. Die Lsg. nimmt in Ggw. von 0,26 g kolloidalem Platin bei Zimmertemp. und 2,5 Atm. Überdruck in 50 Minuten 3 l Wasserstoff auf. Erhalten werden 2,4 g *Piperidin* neben geringen Mengen Pentan. Lange Reaktionsdauer u. Temperaturerhöhung auf 50° drücken die Ausbeute an Piperidin bis auf 10% herab. — *α-Pipecolin.* Aus α-Picolin in Eg. mittels Wasserstoffs bei 3 Atm. Überdruck in Ggw. von kolloidalem Platin. — *α,γ-Lupetidin.* Aus α,γ-Lutidin in Eg. mittels Wasserstoffs bei 45° in Ggw. von kolloidalem Platin. — *2,4,5-Kopellidin.* Aus 2,4,5-Kollidin analog dem Lupetidin. Kp. 151—153°. — *HCl-Salz.* F. 287° (korr.). — $C_8H_{17}N \cdot H_2PtCl_6$. Orangegelbe Nadeln aus verd. A., F. 248—249° (korr.). — *Tetrahydroatophan*, $C_{16}H_{15}O_2N$. Aus α,γ-Phenylchinolincarbonsäure (Atophan) in Eg. mittels Wasserstoff unter einer Atmosphäre Überdruck bei 59° in Ggw. von kolloidalem Platin. Schm. bei 218°; ll. in SS., Alkalien und A. — *HCl-Salz.* F. 235°; ll. in schwach salzsäurehaltigem W. — *Dekahydroatophan*, $C_{16}H_{21}O_2N$. Aus Atophan in Eg. bei 52° mittels Wasserstoff bei 3 Atm. Überdruck in Ggw. von kolloidalem Pt. Weißes Pulver, F. 330° (Zers.); ll. in Alkalien und SS.; wl. in A. — *Hexahydrocinchonidin*, $C_{19}H_{28}ON_2$. Aus Dihydrochinin in Eg. bei 45° oder aus Dihydrocinchonidin in Eg. bei 53° mittels 3 Mol. Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck in Ggw. von kolloidalem Platin. Krystalle aus Bzl., F. 206° (korr.); fast unl. in Ä.; $[\alpha]_D^{17} = -81°$ (1,4998 g Substanz in 25 ccm A. bei 17°). — *HCl-Salz.* Nadeln aus A. + Ä.; F. 281—282° (Zers.); ll. in W. u. A. — *Dodekahydrocinchonidin*, $C_{19}H_{34}ON_2$. Aus Dihydrochinin in Eg. mittels 6 Mol. Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck bei 48° in Ggw. von kolloidalem Platin. Amorph, hygroskopisch, F. 104°; ll. in W. u. organischen Lösungsmitteln; färbt sich an der Luft braun. Das *HCl-Salz* ist weiß, zeigt krystallinische Struktur und zerfließt an der Luft. — *Hexahydrocinchonin*, $C_{19}H_{26}ON_2$. Aus Cinchonin in Eg. bei 50° mittels $3^1/_2$ Mol. Wasserstoff bei 3 Atm. Überdruck in Ggw. von kolloidalem Platin oder neben einer Verb. $C_{20}H_{30}ON_2$ aus Dihydrochinidin in Eg. bei 42° mittels 3 Mol. Wasserstoff unter 3 Atm. Überdruck in Ggw. von kolloidalem Platin. Nadeln aus Bzl., F. 241° (korr.), unl. in Ä.; sonst in der Kälte kaum l.; $[\alpha]_D^{20} = +170{,}19°$ (0,6280 g Substanz in 25 ccm absol. A. bei 20°). — *Verb.* $C_{20}H_{30}ON_2 + H_2O$. Schwach rötliches Pulver; schm. bei 83°; verliert im Vakuum bei 130° 1 Mol. W.; ll. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1597—1605. 22/7. [30/6.].) SCHMIDT.

C. Montemartini und **F. Bovini**, *Verschiedenheiten des gegenseitigen Einflusses der Chinaalkaloide auf deren Drehungsvermögen in Abhängigkeit von der Temperatur.* Wenn sich zwei Chinaalkaloide in freiem Zustande oder als Salze derselben S gemischt in Lsg. befinden, ist das Drehungsvermögen der Mischung unter gewöhnlichen Temperaturbedingungen nicht gleich der Summe der Drehungsvermögen der Komponenten, weil beide Alkaloide sich gegenseitig beeinflussen unter gewöhnlichen Temperaturbedingungen ist daher eine quantitative polarimetrische Best. der Alkaloide unmöglich. Eine ähnliche gegenseitige Beeinflussung zeigen die Alkaloide bei gewöhnlicher Temp. auch hinsichtlich ihrer Löslichkeit. Nun hat sich aber gezeigt, daß letztere Beeinflussung bei etwa 60° verschwindet. Die Vff. haben daher untersucht, ob dies auch für die Beeinflussung des Drehungsvermögens der Fall ist. Sie benutzten hierfür einen im Original genau beschriebenen elektrisch heizbaren Polarisationsapp. mit thermoelektrischer Temperaturablesung. Die zahlenmäßigen Ergebnisse der mit *Cinchonin* u. *Chinin* ausgeführten Versuchsreihen lassen sich im Referat nicht wiedergeben. Es zeigte sich, daß in der Tat mit dem Ansteigen der Temp. die gegenseitige Beeinflussung des Drehungsvermögens geringer wird. Trotzdem läßt sich nicht sagen, daß die gegenseitige Beeinflussung im Umfange der hier angestellten Verss. bei einer bestimmten Temp

verschwindet. Für die Bihydrochloride wurde die Beeinflussung bei 90,7° sehr gering, während sie sich bei den Bisulfaten nur bis zu einem Grenzwert erniedrigt, der dann bei weiterem Ansteigen der Temp. konstant bleibt. Es soll weiter untersucht werden, für welche SS. vielleicht eine polarimetrische Best. der Salze mit den Chinaalkaloiden bei erhöhter Temp. möglich ist. (Gazz. chim. ital. **46**. I. 153 bis 171. 8/3. 1916. [14/12. 1915.] Turin. Techn. Hochschule. Lab. f. angew. Chemie.)

POSNER.

Physiologische Chemie.

P. A. Keegan, *Mitteilungen über Pflanzenchemie.* (Vgl. Vf., Chem. News **113**. 85; C. **1916**. I. 1251.) *Polytrichum commune.* Die im Juni getrocknete Pflanze gab an sd. Bzn. 1,1% einer unverseifbaren, wachsartigen M. ab, die durch eine Spur Carotin gefärbt war; Phytosterin war nicht vorhanden. Der alkoh. Auszug enthält etwas mehr gelbes Wachs u. wenig Chlorophyll, der wss. war sauer und bitter, enthielt Spuren eines Saponins u. gab Rkk. auf Saccharose. Der Rückstand der Pflanze enthielt Nitrat, viel Pektinstoffe, Pentosane, wenig Stärke u. Cellulose und eine rotbraune, harzige M., l. in verd. Sodalsg. u. in H_2SO_4. Dextrine, Alkaloide und Oxalat waren nicht nachweisbar. Im Oktober enthielt die Pflanze etwa 2,4% Asche; diese bestand aus 16,4% l. Salze, 45,8% SiO_2 und Sand, 7,3% CaO, 3,4% MgO, 12,1% Fe_2O_3, 4,3% P_2O_5, 3,7% SO_3, ferner etwas Mn u. Spuren von Cl und CO_2. Im Juni enthielt die Asche 41,9% l. Salze und nur 16,3% SiO_2. — *Orchis mascula.* Am 20/6. gaben die getrockneten, oberirdischen Teile der Pflanze an sd. Bzn. 1,7% Wachs mit sehr wenig Carotin und etwas fettem Öl ab. Der alkoh. Auszug besaß bitteren Geschmack u. enthielt mäßige Mengen Flavon (Rkk. auf Quercitrin), viel freie Glucose, etwas Harz u. Bitterstoff, der keine Grünfärbung beim Erwärmen mit HNO_3 gab. Nitrate, Tannin, Alkaloide oder Stärke waren nicht vorhanden, dagegen viel Pektinstoffe, wenig Pentosan u. eine erhebliche Menge Ca-Oxalat. Die Rohfaser betrug bis 40% der Trockenmasse, die Asche 6,5%; sie enthielt 47,3% l. Salze, 5,2% SiO_2, 20,5% CaO, 3,8% MgO, 7,8% P_2O_5, 3,8% SO_3 und 7,8% Cl, viel l. Carbonate und etwa 3% Oxyde des Fe u. Mn. Die jungen Knollen enthielten Stärke, Saccharose, flüchtige Öle u. Mannan, aber kein Inulin. — *Caltha palustris.* Am 15/5. gaben die getrockneten Blattstengel an sd. Bzn. 1,6% Carotin mit etwas Wachs u. wenig fettem Öl ab. Der alkoh. Auszug enthielt viel Flavon (Gemisch von Isorhamnetin mit wenig Quercetin). Weiter fand sich auch ein scharfes, harziges Glucosid (Helleborin) u. ungefähr 2% Kaffeetannin, Saccharose, viel Schleimstoff, Pentosane, etwas Nitrat, aber keine Stärke oder Ca-Oxalat. Mit w. verd. HCl wurde wenig Alkaloid, anscheinend Veratrin, ausgezogen. Die Asche betrug 9,7%; sie enthielt 43,5% l. Salze, 6,5% SiO_2, 19,1% CaO, 4% MgO, 5,5% P_2O_5, 5,3% SO_3 u. 8,7% Cl, wenig Fe u. Mn u. keine l. Carbonate. Die Blüten enthielten 2,6% Carotin und Wachs, ferner auch Isorhamnetin (aber kein Quercetin oder Tannin), viel Schleimstoff, keine Stärke. Die Asche enthielt 55,2% l. Salze, 5,3% SiO_2, 9,2% CaO, 6,2% MgO, 10,9% P_2O_5, 7,1% SO_3, 5,5% Cl, viel l. Carbonate u. wenig Mn. Die Unters. dieser Pflanze läßt erkennen, 1. daß die B. von Schleimstoffen nicht mit der B. von Ca-Oxalat zusammenhängt, 2. daß die Aufnahme humoser Stoffe aus dem Boden augenscheinlich zur B. von Schleimstoffen u. Hemicellulosen, aber nicht von Stärke u. gewissen Zuckern Anlaß gibt, 3. daß Pflanzen, die mit Carotin gefärbte Blüten tragen, selbst wenn die obere Bodenschicht torfartig ist, sandigen Untergrund erfordern, in dem das Verhältnis N zu C hoch ist, dessen N von den Wurzeln leicht erreichbar ist. — Die Rinde eines kleinen Zweiges der *Erle* wurde im März mit W. ausgekocht. Die filtrierte k. Lsg. gab mit einem Tropfen einer Na-Hypochloritlsg. unmittelbar eine tief

indigoblaue Färbung, die schnell wieder verschwand und zwei- oder dreimal in gleicher Weise wieder hervorgerufen werden konnte. Diese Rk., die einzig dazustehen scheint, wird nicht von Tannin oder Emodin allein gegeben. Das Tannin der Erle scheint keinen Phloroglucinkern zu enthalten; sein Phlobaphen scheint sich leicht zu verändern, so daß das Emodin wahrscheinlich durch dessen Oxydation unter Verlust von W. u. Zers. des Phloroglucinkerns gebildet wird. — Die wachsartigen und harzigen Bestandteile der Blätter von *Sequoia gigantea* geben keine besonderen Rkk.; nachgewiesen wurde wenig Carotin und Tannoid, wahrscheinlich Fisetin und viel Phytosterin. Ferner enthielten die Blätter noch viel Gummistoffe und Saccharose oder ein solche enthaltendes Glucosid, erhebliche Mengen von Stärke, Pektinstoffe und Pentosane, keine Alkaloide oder Ca-Oxalat. (Chem. News **112**. 295—96. 17/12. 1915. Patterdale, Westmorland.) RÜHLE.

L. van Itallie und **J. van der Zande**, *Der Jodgehalt von Seegras.* Der Jodgehalt von Seegras beträgt 0,0019%. An eine technische Darst. von Jod aus Seegras ist also nicht zu denken. In der Asche wurde nachgewiesen: viel SiO_2, H_2SO_4, *Borsäure*, Chloride, *Jodide* und Carbonat; ferner Fe, *Mn*, *Zn*, Al, Ca, *Ba*, *Sr*, Mg, *Li*, K und Na. (Pharmaceutisch Weekblad **53**. 705—8. 17/6. Pharm. Lab. Univ. Leiden.) SCHÖNFELD.

N. T. Deleanu, *Das peptolytische Enzym von Ficus Carica L.* Im Anschluß an seine Unterss. über die Hydrolyse der pflanzlichen Eiweißstoffe unter dem Einflusse des Papains (Bull. de l'Acad. Roum. **4**. 207; C. **1916**. I. 566) hat Vf. auch die Eigenschaften des Enzyms der Blätter von Ficus Carica und die Zus. der letzteren studiert, wobei er zu folgenden Ergebnissen gelangte: 1. Das peptolytische Enzym des Milchsaftes von Ficus Carica L. ist identisch mit demjenigen von Carica Papaia. — 2. Zur Isolierung dieser Enzyme ist das Verf. von WURTZ und BOUCHUT nicht anwendbar, weil dieselben in Berührung mit Bleisulfid ihre Wirksamkeit ganz oder teilweise verlieren, bei der Behandlung mit H_2S aber völlig wirkungslos werden. Die Verss. wurden daher mit ungeklärten Enzymlsgg. ausgeführt. — 3. Der Zerfall der Eiweißstoffe der Blätter von Ficus Carica führt während der Vegetationsperiode nur zu Proteose, Pepton und Aminosäuren von der Art des Tyrosins. — 4. Während der Autodigestion bei 45° entstehen Zerfallprodd., welche durch Phosphorwolframsäure gefällt werden. — 5. Der l. N der Blätter von Ficus Carica wird von Proteosen u. Aminosäuren gebildet. — 6. Die genannten Blätter enthalten beträchtliche Mengen von *Tyrosin* und höchst wahrscheinlich auch Glutamin, dagegen kein Histidin, Arginin, Cholin und Betain. (Bull. de l'Acad. Roum. **4**. 345—54. 12/3. Bukarest. Lab. f. Pflanzenphysiologie.) DÜSTERBEHN.

F. A. Miller, *Zur Aufzucht von Belladonna, Digitalis, Hyoscyamus und Stramonium.* Die Belladonnablätter sollen mindestens 0,3, die Wurzeln 0,45% Alkaloide enthalten. Von den im Handel angetroffenen Blättern erreichten 6, von den Wurzeln 28% nicht diese Grenzen. Der Ertrag der gezüchteten Belladonnapflanzen an Blättern und Wurzeln war verschieden, obwohl an dem äußeren Aussehen kein Unterschied bemerkt werden konnte. Der Ertrag an getrockneten Wurzeln schwankte bei den einzelnen Pflanzen zwischen 139 u. 203 g. Der Gehalt an Alkaloiden wächst mit den Jahren und hat am Ende des dritten Jahres das Höchstmaß erreicht. — Die getrockneten Blätter u. Blütenstände von Hyoscyamus sollen nicht weniger als 0,8% Alkaloide enthalten, eine Forderung, welcher nur 13% der im Handel angetroffenen Muster entsprachen. — Datura tatula lieferte 0,47—0,65% Alkaloide. Die aus den Pflanzen mit 0,47% Alkaloiden gezogenen Nachkommen besaßen im Mittel 0,51% Alkaloide. Die Pflanzen mit dem höheren

Alkaloidgehalt lieferten Nachkommen mit durchschnittlich 0,65% Alkaloid. Die Blätter des wilden Stramoniums besaßen nur 0,35% Alkaloide. Datura stramonium lieferte 0,46—0,55% Alkaloide. — Von Digitalis wurden 15 Arten auf biologischem Wege untersucht u. die zuerst blühenden Pflanzen zur Zucht benutzt. (The Lily Scientif. Bull. **1914**. 127; Pharm. Post. **49**. 609. 26/7.) DÜSTERBEHN.

Emile Saillard, *Die Zuckerrübe während des Wachstums. Einfluß von Temperatur, Sonne und Regen, gebildete Saccharose, reduzierender Zucker.* Es wurden durch umfangreiche Verss. die Einww. des Klimas auf das Wachstum der Zuckerrübe untersucht, im besonderen im Hinblick auf die Menge des gebildeten Zuckers. Es wird ein zusammenfassender Bericht über die Ergebnisse gegeben, die erneut den Einfluß des Wetters auf die Entw. der Rübe erkennen lassen. Im Zusammenhang mit diesen Verss. gelang es Vf. nicht, in gesunden, zur Verarbeitung auf Zucker fertigen Zuckerrüben reduzierenden Zucker nachzuweisen (vgl. auch MUNERATI, MEZZADROLI u. ZAPPAROLI, Staz. sperim. agrar. ital. **48**. 605, sowie SAILLARD, Moniteur scient. [5] **5**. 149; C. **1916**. I. 174 u. 900). (Moniteur scient. [5] **6**. 121—25. Juni.) RÜHLE.

Paul D. Lamson und **Norman M. Keith**, *Die Rolle der Leber bei akuter Polycythämie. III. Die Beziehung des Plasmavolumens zur Erythrocytenzahl für die Volumeinheit des Blutes.* (II. Mitteilung vgl. S. 272.) Es ist früher von LAMSON (Journ. Pharm. Therap. **7**. Juli 1915) gezeigt worden, daß die Vermehrung der Erythrocytenzahl beim n. Tiere nach intravenöser Zufuhr von Epinephrin von einer sie zum großen Teile erklärenden Verminderung des Plasmavolumens begleitet ist, ferner, daß jene Vermehrung der Erythrocytenzahl ausbleibt, wenn zuvor die Leberarterie unterbunden wurde. Man sollte annehmen, daß in diesem Falle auch das Plasma nicht vermindert wird. Dem ist aber nicht so. Verss. an Hunden unter diesen Umständen ergaben vielmehr trotz mangelnder Zunahme oder sogar Abnahme der Erythrocytenzahl in der Bluteinheit eine deutliche Verminderung des Plasmas. Erythrocytenzahl und Plasmavolumen können sich also unabhängig voneinander ändern. In solchem Falle muß ein Teil der Erythrocyten aus dem Kreislauf verschwinden. Ihr Schicksal wird in einer späteren Veröffentlichung besprochen werden; wahrscheinlich werden sie in der Leber gespeichert. (Journ. Pharm. Therap. **8**. 247—51. Mai. [30/3.] Pharmak. Lab. u. JAMES BUCHANAN BRADY urological Clinic der JOHNS HOPKINS-Univ.) SPIEGEL.

Ubaldo Sammartino, *Die Einwirkung der Zucker auf das Gerinnungsvermögen des Blutes.* Entgegen der Annahme, daß bei der hämostatischen Wirkung der Zucker eine Beschleunigung der Gerinnung beteiligt sei, ergab sich nach Einführung starker Gaben bei Hunden eine etwas verzögerte Gerinnung des Blutes. Als Ursache jener Wrkg. verbleibt also bisher nur die Gefäßverengerung. (Arch. d. Farmacol. sperim. **22**. 39—48. 1/7. Roma. Inst. f. physiol. Chem. d. Kgl. Univ.) SPIEGEL.

M. Mandelbaum, *Neue Beobachtungen über Komplemente und deren Bedeutung.* Im Gegensatz zu anderen Beobachtern gelangt Vf. zu dem Schluß, daß der Komplementgehalt des Blutes bei allen Menschen nahezu der gleiche ist. Daß sehr häufig Sera gefunden werden, deren Komplement verschwindend klein ist, läßt sich nur dadurch erklären, daß Veränderungen außerhalb der Blutbahn aufgetreten sind. Die Unterss. müssen darum unmittelbar nach der Entnahme stattfinden. Die absolut lösende Dosis des Menschenkomplements, geprüft an einem halben ccm sensibilisierter roter Hammelblutkörperchen, liegt bei 0,06. Diejenige Menge, bei der gerade noch eine Spur von Lsg. bemerkbar ist, beträgt 0,0078. Bei 0,0039 ist

absolute Wirkungslosigkeit vorhanden. — Eine Ausnahme bezüglich der Gleichheit des Komplementtiters bildet das Blut von Neugeborenen. Während das Placentarblut unmittelbar nach der Geburt komplementhaltig ist, ist das kindliche Nabelschnurblut komplementlos. — Die Komplementmenge im Blute eines gesunden Menschen bleibt außerhalb der Blutbahn bei Eisschranktemp. während mehrerer Tage unverändert. Dagegen zeigte es sich, daß eine Reihe von pathologischen Seren innerhalb 24 Stdn. unter derselben Bedingung fast völlig ihre komplettierende Kraft verloren, gleichgültig, ob das Serum allein oder mit dem Blutkuchen im Eisschrank gehalten wurde. Andererseits verliert jedes menschliche Serum allein, d. h. ohne Blutkuchen über Nacht bei 37° gehalten, den größten Teil seines Komplements; zusammen mit dem Blutkuchen bei 37° über Nacht gehalten, bleibt der Komplementgehalt erhalten, und zwar selbst bei Seren, die im Eisschrank innerhalb 24 Stdn. ihr Komplement verlieren. Die Erhaltung des Komplements bei 37° wird durch Stoffe bewirkt, die von den Blutzellen abgegeben werden, durch die Socine. Bei Eisschranktemp. werden die Socine nicht abgegeben. Sie stammen wahrscheinlich von den Leukocyten, bezw. Blutplättchen. Das Optimum ihrer Lieferung liegt bei 37°.

Die Tatsache, daß bei ganz bestimmten Krankheiten eine Abnahme des Komplements in großem Maßstabe innerhalb kurzer Zeit bei Eisschranktemp. eintritt, hat Vf. diagnostisch verwertet und gibt folgende Versuchsanordnung an: Das aus der Armvene entnommene Blut wird während 24 Stdn. bei Eisschranktemp. gehalten. Dann werden 0,25 ccm des zu untersuchenden Serums in ein Reagensglas gebracht, mit 1,5 ccm physiologischer NaCl-Lsg. aufgefüllt und 0,5 ccm sensibilisierter roter Blutkörperchen hinzugefügt. Das Ganze wird $^1/_2$ Stde. in den Brutofen gestellt und dann das Resultat sofort abgelesen. Ist eine vollständige Lsg. der Blutkörperchen nicht eingetreten, d. h. ist das Röhrchen noch getrübt, so ist die Rk. positiv. — Das Verf. wurde an ca. 5000 Fällen geprüft. Ein positiver Ausfall weist auf eine wahrscheinlich vor längerer Zeit stattgehabte luetische Infektion, bezw. auf eine kongenital erworbene Lues hin. Vorausgesetzt, daß eine chronische Tuberkulose, chronische Eiterungen oder Scharlachrekonvalescenz ausgeschlossen ist. Die WASSERMANNsche Rk. ist durch die angegebene Rk. jedoch nicht ersetzbar, da nur ca. 55% der nach WASSERMANN positiven Fälle auch nach dieser positiv reagieren. Die Gründe für diese Erscheinung werden besprochen. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1038—41. 18/7. Patholog. Inst. des städt. Krankenhauses München-Schwabing.) BORINSKI.

A. Clementi, *Untersuchungen über die hydrolytische Spaltung der Polypeptide durch Einwirkung von Extrakten tierischer Gewebe und Organe. I. Einwirkung der Leber von Vögeln, kaltblütigen Wirbeltieren und Wirbellosen auf das Dipeptid d,l-Leucylglycin in vitro.* (Arch. d. Farmacol. sperim. **21**. 462—69. 15/6. — S. 67.) SPIEGEL.

A. Clementi, *Untersuchungen über die enzymatische Spaltung der Polypeptide durch die Einwirkung der Extrakte tierischer Gewebe und Organe.* II. *Über eine neue physikochemische Eigenschaft des Leucylglycins und Glykokolls.* (I. Mitteilung S. 67.) Vf. hat beobachtet, daß sowohl das *Leucylglycin* als auch das *Glykokoll* die Eigenschaft besitzen, unter bestimmten Temp.- u. Verdünnungsbedingungen die Ausflockung und, zum Teil, die allmähliche Fällung der Proteide aus wss.-organ. Extrakten zu begünstigen oder zu veranlassen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 234—36. [20/2.*] Rom. Physiolog.-chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

A. Clementi, *Beobachtungen über die Wirkungen der ausschließlichen Ernährung mit Mais und Reis mit besonderer Rücksicht auf das Problem der Vitamine.* Die

eigenen Beobachtungen an Hühnern u. Tauben lehrten folgendes: Die ausschließlich mit gekochtem Maismehl des Handels (Polenta) ernährten Tiere können viele Monate ohne Zeichen von Gesundheitsstörung leben, während die ausschließlich mit geschältem Reis ernährten nach ca. 1 Monat unter allen charakteristischen Zeichen der experimentellen Beriberi eingehen. Im ersten Falle können zwar auch Störungen des Verdauungs- und Nervensystems auftreten; sie sind aber völlig verschieden von denen bei Reisnahrung und gleichen den von C. Lombroso bei Geflügel nach Injektion des Öles oder der alkoh. Extrakte von verdorbenem Mais, sowie beim pellagrakranken Menschen beobachteten; sie vermindern sich u. können ganz verschwinden, wenn die an den Erkrankungstagen gereichte Polenta entzogen oder auch durch Maiskörner ersetzt wird. Maismehl vermag Tauben zu heilen, die infolge ausschließlicher Reisnahrung erkrankt sind. Es kann daraus wohl geschlossen werden, daß die Erklärung Funks für die Entstehung der menschlichen Pellagra durch Fehlen der Vitamine in der Polenta nicht exakt ist. (Arch. d. Farmacol. sperim. **21**. 441—61. 15/6. Roma. Inst. f. physiol. Chem. d. Kgl. Univ.)

Spiegel.

S. Baglioni, *Thermische Prozesse der Nervenzentren. IV. Einwirkung von Sauerstoff auf die Wärmetönung des Zentralnervensystems der Kröte.* (III. Mitteilung vgl. S. 151.) Ausdehnung früherer Verss. auf Sauerstoff, wobei ausgesprochene positive Wrkg. beobachtet wurde, sowohl bei Anwendung von gasförmigem O, wie von H_2O_2. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 698—703. 21/5. Sassari. Physiolog. Inst. d. Univ.)

Grimme.

Wilhelm Bodenheimer, *Über die Beziehungen zwischen Sauerstoffverbrauch und Tätigkeit des Froschherzens.* Rohde und Ogawa (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **69**. 200; C. **1912**. II. 1475) haben gefunden, daß am überlebenden Warmblüterherzen bei Vergiftung mit KCN die Tätigkeit stärker sank, als die Aufnahme von O_2, im Gegensatze zu den Befunden Gepperts am Skelettmuskel, aber auch zu denen von Weizsäcker (Pflügers Arch. d. Physiol. **147**. 135; C. **1912**. II. 1138) am Froschherzen, wo die Einschränkung der O_2-Aufnahme überhaupt nicht von wesentlicher Verkleinerung der Tätigkeit begleitet war. Der Gegensatz gegenüber Weizsäcker könnte auf Verschiedenheit der Methoden beruhen. Vf. hat daher zunächst auf Veranlassung von Rohde einen App. geschaffen, mit dessen Hilfe die Beobachtungen am Forschherzen mit denen am Warmblüterherzen einwandfrei vergleichbar werden. Das Froschherz wird, unabhängig von seiner Tätigkeit, von Ringerscher Fl. durchströmt, die dauernd durch Luft ventiliert u. durch diese selbst in Umlauf gebracht wird. Nach jedesmaligem Durchgang durch die Lsg. geht die Luft durch eine kleine Waschflasche mit $Ba(OH)_2$-W. Das ganze Röhrensystem, in dem sie sich bewegt, befindet sich in einem großen Wasserbade. Der O_2-Verbrauch wird an der Volumabnahme der Luftmenge mittels Verschiebens eines Flüssigkeitsfadens in einer seitlichen horizontalen Capillarröhre gemessen, die Tätigkeitsmessung erfolgt durch ein Tonometer von außen.

Es ergab sich, daß in der Norm der Gaswechsel des Froschherzens durchaus dem des Warmblüterherzens ähnelt, da die Druckleistung isometrischer Kontraktionen in gewissen Grenzen zum O_2-Verbrauch in einfacher Proportion steht, sowohl bei spontaner Abnahme der Druckhöhen als bei wechselnden Pulsfrequenzen. Die Wrkg. von KCN äußert sich aber in der Tat gerade umgekehrt, wie beim Warmblüterherzen, in einer stärkeren Abnahme des O_2-Verbrauchs, als der Abnahme der Druckleistung entspricht. Es müssen also doch grundsätzliche Unterschiede zwischen dem Energiewechsel der Herzen bei beiden Tiergruppen bestehen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **80**. 77—92. 28/7. Heidelberg. Pharmak. Inst. d. Univ.)

Spiegel.

A. **Loewy** und **N. Zuntz**, *Einfluß der Kriegskost auf den Stoffwechsel.* Nach Selbstbeobachtungen haben Vff. festgestellt, daß sie infolge der fett- und eiweißarmen Kriegskost, ebenso wie die Mehrzahl der von ihnen beobachteten gesunden und kräftigen Menschen, ca. 6—8 kg, d. h. 10—12% des früheren Körpergewichts verloren haben. Nachdem sich dieser Abfall allmählich vollzogen hat, ist wieder nahezu eine Gewichtskonstanz eingetreten. Es wird die Frage erörtert, wie diese Konstanz zustande kommt, ob eine der Gewichtsabnahme entsprechende Minderung des Energieverbrauches besteht. Aus den Verss. ging für beide Versuchspersonen eine deutliche Abnahme des Erhaltungsumsatzes hervor, und zwar war die Abnahme des Verbrauches stärker als die gleichzeitige des Körpergewichts. Die Erklärung des niedrigen Erhaltungsumsatzes ist darin zu suchen, daß mit dem Absinken des Körpergewichts ein noch stärkeres der aktiven Zellsubstanz einhergeht. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 825—29. 24/7.) BORINSKI.

G. G. **Cosentino**, *Über die Wirkungen der subcutanen und intravenösen Injektionen von Adrenalin bei den Hunden.* Die Verss. wurden mit CLINscher Lsg. von Adrenalinchlorhydrat 1 : 1000 angestellt. Injektionen von 1—4 ccm riefen weder Glykosurie, noch Pentosurie hervor. Der Harn zeigte Verminderung der Menge mit entsprechender Erhöhung der D., Verminderung des Harnstoffs u. Erhöhung der P_2O_5. Von Allgemeinerscheinungen wurden Anorexie, geringer als nach Fleisch, Durchfall, verminderte Widerstandsfähigkeit der Gewebe (Eiterungen an den Injektionsstellen, Keratitis und Conjunctivitis) hervorgerufen. (Arch. d. Farmacol. sperim. **21**. 400—10. 1/6. Roma. Inst. f. physiol. Chem. d. Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Carmela Macciotta, *Untersuchungen über das Verhalten der Alkalijodate im tierischen Organismus und über ihre Giftwirkungen.* I. Mitteilung. Nach Annahme von BINZ sollen sowohl Jodide als Jodate und Jodoform in gleicher Weise, durch Entbindung von Jod in Berührung mit den Geweben, wirken. Schon aufmerksame Prüfung der Literatur erweckt Zweifel daran. Sie wurden bestärkt durch eigene Verss. an Kaninchen, Meerschweinchen und Hunden. Kaninchen vertragen vom Magen aus Jodate, selbst 0,285 g KJO_3 pro kg, ohne irgend eine Störungserscheinung, und ohne daß Spuren davon im Urin erscheinen. Subcutan werden im allgemeinen 0,025—0,05 g pro kg ohne besondere Erscheinungen vertragen, während nach größeren Gaben, für deren Höhe individuelle Schwankungen bestehen, Vergiftungserscheinungen eintraten; Wiederholung von Gaben, die keine oder nur leichte Wrkg. hatten, kann, wenn selbst eine Reihe von Tagen dazwischen liegt, zu schweren Erscheinungen führen. Mengen, die keine bemerkenswerten Giftwrkgg. hervorrufen, scheinen die Ausfuhr von N zu steigern. Ein Teil des Jodats ist im alkal. Kaninchenharn als solches nachweisbar. Die Gesamtmenge des J erscheint im Harn gewissermaßen quantitativ in 24 bis höchstens 48 Stdn., wenn Jodate für sich oder gemeinsam mit Jodiden einverleibt wurden, während nach freiem J, entsprechend der vorauszusetzenden Bindung durch Organsubstanzen, die Ausscheidung viel länger dauert. Organische J-Verbb. dürften nach Jodaten im Urin, wenn überhaupt, nur in äußerst geringer Menge vorhanden sein. — Die Vergiftungserscheinungen betreffen hauptsächlich Nervensystem und Blut. In den Organen ist, wenn der Tod in 24—30 Stdn. eintrat, geringe Rk. auf J in Leber, Muskeln, Nieren u. Lungen erkennbar, niemals, auch beim Tode innerhalb weniger Stunden, im Zentralnervensystem. Der Harn ist von grünlicher oder ausgesprochen roter Farbe und enthält außer merklichen Mengen Albumin Urobilin nach nicht sehr erheblichen oder Hämoglobin nach höheren Gaben KJO_3, keine Blutkörperchen und kein Methämoglobin, wie dies nach $KClO_3$ oder $KBrO_3$ der Fall ist.

Bei Hunden gibt das Jodat vorwiegend zu Magendarmstörungen u. Depres-

sionserscheinungen des Nervensystems Anlaß. Nach 0,05—0,07 g pro kg ist nur Durchfall, zuweilen bluthaltig, zu beobachten, nach 0,10 oder mehr auch Erbrechen und intensive Nerven-Muskelerschlaffung, 0,20 g pro kg töten in 36 Stdn. Eine zuverlässige Unters. über das Verhalten der Jodate im Hundeorganismus ist wegen der im sauren Harn zu erwartenden Umsetzungen nicht möglich; es scheint aber, daß auch hier die Reduktion weniger lebhaft vor sich geht, als gemeinhin angenommen wird, und die Erscheinungen wenigstens großenteils den Jodaten selbst zugeschrieben werden müssen. Die Zeit, innerhalb deren das J völlig ausgeschieden wird, schwankt hier erheblich, von 2 bis zu 14 Tagen und länger. — Zum Vergleich wurden auch Verss. mit *Perjodaten* (0,03—0,06 g pro kg Tier subcutan) angestellt. Sie zeigen keine allgemeine Giftwrkg., aber sehr starke örtliche Ätzwrkg. (Arch. d. Farmacol. sperim. **22**. 3—38. 1/7. [April.] Sassari. Pharmakolog. Inst. d. Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Wilfried Fischer, *Untersuchungen über die Wirkung kleinster Gaben von Äthylalkohol auf das isolierte Herz.* Zur Nachprüfung der Annahme von DIXON und HAMILL (Journ. of Physiol. **39**. 476; C. **1910**. I. 1273), daß A. für das Herz als Nährstoff gleiche Bedeutung habe wie Traubenzucker, wurden am isolierten Katzenherzen Verss. nach den von ROHDE (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **68**. 40) angegebenen Methoden zur Messung des Herzstoffwechsels angestellt. Sie sollten nicht nur über den Verbrauch des A., sondern tunlichst auch darüber Auskunft geben, ob er wirklich völlig für die Umsetzung in mechanische Energie verwendet werden könne. Es ergab sich, daß er aus der Nährlsg. in Mengen verschwindet, die bei völliger Oxydation zu CO_2 und H_2O hinreichen, um einen großen Anteil des Energiebedarfes des Herzmuskels zu decken. Daß er dabei auch oxydativen Spaltungen unterliegt, zeigt das Sinken des Respirationsquotienten; die Werte können für völlige Oxydation sprechen, aber auch ebensogut dafür, daß lediglich B. von Aldehyd eintritt. Auffällig ist und bedarf noch der Aufklärung, daß bei kurzen Versuchsperioden anfangs mehr A. verschwindet, als dem gleichzeitigen O_2-Verbrauch entspricht. Analeptische Wrkg. des A. am erschöpften Herzen konnte nicht sicher festgestellt werden. In den A.-Perioden findet sich allgemein zunehmende Verschlechterung des Verhältnisses Tätigkeit : O_2-Verbrauch, also anscheinend unökonomischeres Arbeiten. — Zur Best. des A. diente die Dichromatmethode von PRINGSHEIM (Biochem. Ztschr. **12**. 143; C. **1908**. II. 966.) Der A. wurde zuvor aus der Fl. unter 100 mm Druck abdestilliert; um dabei Verluste durch Verdunstung aus der Vorlage zu verhüten, wurde hinter diese ein schräg gestellter Schlangenkühler geschaltet, dessen Windungen mit W. so weit gefüllt waren, daß die abziehende Luft hindurchstreichen mußte. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **80**. 93—130. 28/7. Heidelberg. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Luciano Pigorini, *Zur physiologischen Wirkung von Amidosäuren, die den Larven von Bombyx mori gereicht werden.* Da in einem Berichte von C. ACQUA (Rendic. Ist. Bacologico d. R. Sc. Sup. Agric. Portici **1916**. I. 1) eine falsch zu deutende Angabe über die Arbeit des Vfs. (Arch. d. Farmacol. sperim **20**. 225; C. **1916**. I. 168) enthalten ist, wiederholt dieser seine Hauptergebnisse und die daraus gezogenen Schlüsse. (Arch. d. Farmacol. sperim. **22**. 113—19. 15/8. Padova. Stazione bacologica sperimentale.) SPIEGEL.

Gustavo Leone, *Pharmakodynamische Wirkung des Camphers auf den großen Kreislauf und auf das isolierte Herz.* Versuche an Hunden und am isolierten Kaninchenherzen. Die Wirkung auf den großen Kreislauf ist, wie von LIEBMANN (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **68**. 59; C. **1912**. II. 46) für den

kleinen angegeben, eine Erniedrigung des arteriellen Druckes und Vergrößerung des Ausschlages der Herzschläge bei kleinen und mittleren Gaben (0,25—1 cg pro kg), zuweilen von einer kurzdauernden Steigerung vorbereitet oder gefolgt, während deren sich klonische Gliederzuckungen bemerkbar machen; bei großen, krampferzeugenden Gaben (2—5 cg) wird der Druck dagegen nach leichter und flüchtiger Verminderung erhöht. Die kleinen und mittleren Gaben erzeugen ferner Gefäßerweiterung. Die Vergrößerung der Herzschlagweite findet sich auch nach den großen Gaben und ist auf erregende Wrkg. gegenüber den excitomotorischen App. des Herzens zurückzuführen (SELIGMANN, BÖHME). — Am isolierten Herzen steigert Campher Zahl und Weite der Herzschläge und bringt sie, wenn durch Vergiftung mit Chloralhydrat fast unmerklich geworden, wieder zur Norm zurück. (Arch. d. Farmacol. sperim. **21**. 370—92. 15/5. 393—99. 1/6. Napoli. Inst f. Pharmakol. u. Therap. d. Kgl. Univ.) SPIEGEL.

A. L. Muirhead und **H. F. Gerald**, *Die Wirkung gewisser flüchtiger Öle auf isolierte Darmabschnitte.* Die Verss. erstreckten sich lediglich auf Dünndarmabschnitte von Hunden, Katzen und Kaninchen. Die untersuchten Öle waren *Oleum hedeomae* (Poleiöl), *Oleum tanaceti* (Rainfarnöl), *Oleum absinthii* (Wermutöl), *Oleum terebinthinae*, *Oleum rutae*, *Oleum anisi*, *Oleum sabinae* und das Stearopten *Thymol*. Alle verlangsamten die spontanen Bewegungen des Darmes in Konzentrationen von 1 : 5000 bis 1 : 10000, einige, besonders Anis-, Terpentin- und Wermutöl, auch noch bei 1 : 25000 bis 1 : 50000. (Journ. Pharm. Therap. **8**. 253 bis 260. Mai. [10/4.] CREIGHTON Medical College, Omaha. Lab. f. Pharmakol.) SPIEGEL.

Frederick S. Hammett, *Der periphere Angriffspunkt von Strychnin.* Beim curarisierten Frosch steigert Strychnin nicht die Erregbarkeit des Muskelgewebes. Beim strychninisierten Frosch werden vorher wirkungslose Reize wirksam, wenn sie auf einen mit seinem Muskel verbundenen Nerven wirken. Wird der Muskel eines solchen Frosches durch seinen Nerven hindurch erregt, so wird der Eintritt der Ermüdung hinausgeschoben, und die Leistung gesteigert; wird er aber direkt erregt, so nimmt zwar anfangs die Leistungsfähigkeit zu, die Ermüdung tritt aber früher ein, so daß die Gesamtleistung sich nicht ändert. Daraus wird geschlossen, daß der Sitz der peripheren Strychninwrkg. die rezeptive Substanz der Nerv-Muskelverb. ist. Die Wrkg. ist hier ähnlich derjenigen auf die Rückenmarksstränge, indem der Widerstand für die Leitung des Nervenimpulses vermindert und seine Übertragung über die Verbindungsstelle erleichtert wird. (Journ. Pharm. Therap. **8**. 175—83. April. [16/2.] Los Angeles [California]. Abt. für Pharmakologie des College of Physicians and Surgeons. Med. Abt. der Univ. von Südcalifornien.) SPIEGEL.

E. D. Brown, *Beobachtungen über den Einfluß von Epinephrin auf die Medullarzentren.* Die Frage, ob die Verlangsamung des Herzschlages nach Epinephrin lediglich infolge Einw. des erhöhten Blutdruckes auf das Vaguszentrum zustande kommt, oder ob dieses Zentrum auch direkt beeinflußt wird, ist noch unentschieden. Zur Erforschung von Einww. auf die im verlängerten Mark gelegenen Zentren hat Vf. (Journ. Pharm. Therap. **8**. 185) ein Verf. zur Durchströmung der Hirnblutgefäße ausgearbeitet. Bei Anwendung desselben wurde nach Epinephrin in einem gewissen Teile der an Hunden angestellten Verss. eine Verlangsamung der Herztätigkeit beobachtet, die mindestens teilweise einer direkten Reizung des Vaguszentrums zugeschrieben werden muß; der Blutdruck war sogar in den meisten positiven Fällen zurzeit erniedrigt. Nach gewissen Anzeichen wird höchstwahrscheinlich auch das vasomotorische Zentrum erregt. Die Wrkg. auf das Atmungszentrum ist sehr wechselnd; es scheinen sowohl Erregung, als Depression eintreten

zu können, ohne daß eine Abhängigkeit dieser Erscheinungen von der Größe der Gabe zutage tritt. (Journ. Pharm. Therap. **8**. 195—203. April. [13/3.] Univ. von Minnesota. Pharmakol. Inst.) SPIEGEL.

David I. Macht, *Über die Pharmakologie des Harnleiters. II. Wirkung von Mitteln, die die autonomen Sacralnerven beeinflussen.* (I. Mitteilung vgl. S. 233.) Die genannten Nerven werden im Gegensatze zu den durch Epinephrin und Ergotoxin beeinflußten „wahren sympathischen" als „parasympathische" bezeichnet und hauptsächlich durch *Pilocarpin*, *Physostygmin*, *Muscarin* und *Cholin* erregt, durch *Atropin* gelähmt. Die Einw. dieser Substanzen auf den Ureter wurde nach der in der I. Mitteilung geschilderten Methode geprüft. Die vier ersten und auch *Pseudomuscarin* steigerten in geeigneten Mengen sämtlich die Häufigkeit und Stärke der Zusammenziehungen und vermehrten den Tonus, doch können größere Mengen Pilocarpin auch sekundär lähmend wirken. Die Wrkg. von Pilocarpin, Physostygmin und Muscarin wird durch vorherige Anwendung von Ergotoxin nicht behindert. Atropin wirkt erst in ziemlich großen Mengen lähmend, während kleine sogar zuweilen die Zusammenziehungen zunächst anregen. Ebenso wie die isolierten Ureterpräparate verhielt sich der Kaninchenureter in situ gegen Pilocarpin, Physostygmin und Atropin, wodurch seine Innervation durch die autonomen Sacralnerven pharmakologisch erwiesen wird. (Journ. Pharm. Therap. **8**. 261—71. Mai. [10/4.] Pharmakolog. Lab. der JOHNS HOPKINS-Univ. und Baltimore. JAMES BUCHANAN BRADY Urological Inst.) SPIEGEL.

Leo Weiler, *Untersuchungen über den Einfluß des Cocains auf den Herzmuskel des Frosches und auf eine besondere Art von Muskelstarre nach Wundtetanus.* Im Verlaufe eines allgemeinen Tetanus hatte sich eine Dauerverkürzung der Musculi recti abdominis eingestellt, ohne daß an diesen Entartungsrkk. festzustellen waren. Bei wegen Überempfindlichkeit vorgenommenen Einspritzungen von Cocain, bezw. Novocain ergab sich eine Erschlaffung der Muskeln in der Umgebung der Einführungsstelle ohne Herabsetzung der elektrischen Erregbarkeit. Es wurde angenommen, daß die genannten Substanzen durch eine ähnliche Änderung des Elastizitätszustandes wirken, wie sie am Herzmuskel, besonders von Rana temporaria, für die Stoffe der Digitalingruppe bekannt sind, nur im entgegengesetzten Sinne. Dies wurde durch Verss. am isolierten Froschherzen mit Cocain einerseits, g-Strophanthin der CHEMISCHEN FABRIK GÜSTROW als Vertreter der Digitalingruppe andererseits bestätigt. Während dieses schließlich, wie bekannt, systolischen Stillstand hervorruft, bedingt Cocain schließlich diastolischen. Jede dieser Substanzen vermag die Wrkg. der anderen vollständig zu verhindern. — Auf die Erregbarkeit und Zusammenziehbarkeit übte Cocain auch in diesen Verss. keinen wesentlichen Einfluß aus. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **80**. 131—39. 28/7. Straßburg. Lab. f. experim. Pharmakol.) SPIEGEL.

Lilli Platau, *Untersuchungen über die trypanocide Substanz des menschlichen Serums bei Gesunden und Leberkranken.* Durch die Arbeiten von LAVERANS und MESNILS ist festgestellt worden, daß das Serum des Menschen und der menschenähnlichen Affen im prophylaktischen, wie im Heilvers. Trypanosomeninfektionen günstig zu beeinflussen vermag, und daß diese trypanociden Substanzen ein normaler physiologischer Serumbestandteil sind EHRLICH und WECHSBERG haben später gefunden, daß bei Leberkrankheiten die Menge der trypanociden Stoffe im Blutserum erheblich verringert ist. Verfasserin hat an klinischem Material die trypanocide Wrkg. des Serums Leberkranker eingehend geprüft und gelangt zu folgenden Ergebnissen: Der Gehalt des Serums an trypanosomenabtötenden

Substanzen unterliegt auch bei anscheinend Gesunden nicht unbeträchtlichen Schwankungen. An dem Heilungsprozeß der experimentellen Trypanosomeninfektion durch menschliches Serum sind spezifische trypanocide Immunkörper beteiligt. Bei der Beurteilung des trypanociden Titers des Serums ist die Interferenz dieser Körper wesentlich in Betracht zu ziehen. Bei zirkumskripten Leberaffektionen ist der trypanocide Gehalt des Serums nicht verringert. Dagegen sind bei schwer ikterischen Individuen die trypanociden Stoffe erheblich verringert, häufig sogar verschwunden. Der Zusatz von Gallemengen zu wirksamem, menschlichem Serum im Reagensglase bringt sofort die trypanocide Serumsubstanz zum Verschwinden. An diesem Prozeß sind die Taurocholate nicht beteiligt. Bei diffusen Leberprozessen, die ohne Ikterus einhergehen, sind die trypanociden Stoffe im Serum nur dann verringert, wenn die Krankheit sich ihrem terminalen Stadium nähert. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **81**. 401—29. 15/7. Breslau. Mediz. Klinik d. Univ.)

BORINSKI.

P. W. K. Böckmann, *Über das Verhalten des basischen Wismutnitrats gegenüber verdünnten Säuren.* Es handelt sich um Prüfung der Frage, ob bei Verwendung des basischen Bi-Nitrats gegen durch Hyperacidität bedingte Beschwerden, wie manche annehmen, eine Neutralisation der S. zu erwarten ist. Es wurden gesättigte Lsgg. des Salzes in HNO_3 verschiedener bekannter Konzentration durch mehrtägiges Schütteln hergestellt und in den vom überschüssigen Salz abfiltrierten Lsgg. Bi u. Gesamtmenge der S. bestimmt. Unter Annahme, daß Bi lediglich als $Bi(NO_3)_3$ gel. sei, berechnete sich daraus die Menge der vorhandenen freien S. Prüfung des Verhaltens gegen Methylviolett B bestätigte in einer Reihe von Konzentrationen die Richtigkeit dieser Annahme. Als Gesamtergebnis erhellt aus den Verss., daß bei Säurekonzentrationen, die im Magen noch vorkommen, das Salz keine nennenswerte Säuresättigungsfähigkeit besitzt. (Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. **80**. 140—45. 28/7. Kristiania. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

R. Vivario, *Vergleichende Untersuchung der baktericiden Wirkung von Kresolseifenlösungen.* Vf. hat die Wrkg. der nach verschiedenen Vorschriften hergestellten Kresolseifenlsgg. untersucht. Die baktericide Wrkg. der nach den holländischen, amerikanischen, deutschen u. a. Pharmakopöen hergestellten Seifenlsgg. ist praktisch dieselbe. Kresolseife vermag Bact. pyocyaneum in 30 Minuten zu töten. B. mesentericus wird selbst nach 18-stdg. Einw. nicht vernichtet. (Pharmaceutisch Weekblad **53**. 629—31. 27/5. Pharm. Lab. Univ. Leiden.) SCHÖNFELD.

A. J. Steenhauer, *Das Desinfektionsvermögen von o-, m- und p-Kresol und von Quecksilberoxycyanid.* Mit B. mesentericus und Bact. pyocyaneum angestellte Verss. ergaben folgendes: Bact. pyocyaneum wird durch alle drei Kresole getötet. m-Kresol besitzt die stärkste desinfizierende Wrkg., u. zwar in 5%ig. Lsg.; diese Lsg. wirkt stärker als eine 50%ige. Es folgt p-Kresol; o-Kresol hatte die schwächste Wrkg. — Das Desinfektionsvermögen von Quecksilberoxycyanid, namentlich in Verd. 1 : 1000, ist nicht sehr groß und steht hinter dem einer 5%ig. m-Kresollsg. (Pharmaceutisch Weekblad **53**. 680—85. 10/6. Pharm. Lab. Univ. Leiden.) SCHÖNFELD.

J. Morgenroth und **J. Tugendreich**, *Die Desinfektionswirkung von Chinaalkaloiden auf Streptokokken.* Es wird über umfangreiche Verss. berichtet, die an Streptokokken ausgeführt, zur Kenntnis wirksamer Derivate aus der Reihe der Chinaalkaloide geführt haben. In der homologen Reihe, welcher das durch sein

Äthoxygruppe charakterisierte Optochin angehört, nimmt dieses selbst bezüglich der Desinfektionswrkg. gegenüber Pneumokokken die erste Stellung ein. Die Wrkg. des Optochins gegenüber Streptokokken ist verhältnismäßig gering. Sie tritt so sehr gegen die Pneumokokkenwrkg. zurück, daß sich die Optochinreaktion als Hilfsmittel der Differentialdiagnose zwischen Pneumokokken und Streptokokken verwenden läßt. Ebenso verhalten sich die nächsthöheren Homologen, die Propyl- und Butylverb. Die höheren Glieder der homologen Reihe zeigen im Gegensatz zu dem Verhalten gegen Pneumokokken die Abhängigkeit der Streptokokken von dem Anwachsen des Mol.-Gew. Die Desinfektionswrkg. steigt zunächst über das Optochin hinaus an, erreicht bei 5 C-Atomen (Isoamylhydrocuprein) eine beträchtliche Höhe, bei 8 C-Atomen (Octylhydrocuprein) ihr Maximum und fällt dann wieder (C_{10} bis C_{16}) ab. Ähnlich ist die Wrkg. gegenüber Meningokokken und Staphylokokken. Die absol. Desinfektionswrkg. des *Isoctylhydrocupreins* ist eine sehr hohe. Die geprüften Streptokokkenkulturen wurden noch in einer Konzentration von 1 : 80000 abgetötet. Diese Wrkg. kommt auch in eiweißhaltiger Fl. zur Geltung. Ferner ist es von großer Bedeutung, daß die Verbb. die Fähigkeit besitzen, in tierisches Gewebe ohne dauernde Schädigung desselben einzudringen. Bei intravenöser und intraperitonealer Injektion zeigen die optimalen Verbb. eine ziemlich erhebliche Toxicität. Bei intraspinaler Injektion ist wegen der starken neurotropen Eigenschaften größte Vorsicht geboten. Die freien Alkaloidbasen sind in W. kaum, dagegen in Öl ll.; die salzsauren Salze und besonders die chinasauren Salze sind in W. ll., die ersteren mit schwach saurer Rk. Die Zulässigkeit der lokalen Anwendung beim Menschen ist für das Isoamylhydrocuprein (Eucupin, Hersteller: Chininfabriken Zimmer & Co.) erwiesen. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 794—96. 17/7. Berlin. Bakter. Abteil. des Patholog. Inst. der Univ.) Borinski.

F. Reich, *Kremulsion R, Kresolseifenlösung technisch und Kresolseifenlösung T extra.* Die Unters. der genannten Präparate hatte folgendes Ergebnis: 5%ig. Kremulsion tötet bei Coli nach 2 und Staphylokokken nach 3 Min. und darf als ein für Desinfektionen der 5%ig. Kresolseife gleichwertiges Mittel angesehen werden. 1%ig. Kremulsionlsg. wirkte erst nach $^1/_2$ Stunde. — 5%ig. Kresolseifenlsg. T extra tötete Coli schon nach 1 Min. ab, Staphylokokken nach 3 Min. — 5%ig. Kresolseifenlsg. technisch desinfizierte erst nach 5 u. 10 Minuten. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 916—17. 27/7.) Borinski.

E. Seel und **P. Eble**, *Über die Feststellung des Nährwertes der Nahrungsmittel.* Es werden die hierfür in Betracht kommenden beiden Berechnungsweisen besprochen, deren eine, die ältere, von König angegeben ist und sich auf die üblichen Marktpreise und das sich daraus ergebende Wertverhältnis zwischen Eiweiß, Fett und Kohlenhydraten (Preiswerteinheiten) stützt, und deren andere, unabhängig vom Preise, auf physiologischer u. chemischer Grundlage aufgebaut ist. Die Vff. folgern aus ihren Erörterungen, daß die Berechnung nach König durch die zweite Berechnungsart, die wissenschaftlich richtig sei, überholt ist und daher nicht mehr zu empfehlen sei (vgl. nachf. Ref.). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 1—5. 1/7. [7/4.] Stuttgart.) Rühle.

J. König, *Über die Berechnung des Nährgeldwertes der Nahrungsmittel. Eine Entgegnung auf vorstehende Abhandlung.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. gelangt nach eingehender Darlegung der hierbei zu berücksichtigenden Verhältnisse zu dem Schluß, daß die Berechnung der Preiswürdigkeit eines Nahrungsmittels nach dem aus den Marktpreisen abgeleiteten Verhältnis zwischen den drei wichtigsten Nährstoffen Protein, Fett u. Kohlenhydrate richtigere Anhaltspunkte gibt, als die Berechnung

auf physiologischer Grundlage. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 5—13. 1/7. Münster i. W.) RÜHLE.

Eugen Seel, *Über die durch den Krieg hervorgerufenen Veränderungen in der Herstellung und Zusammensetzung von Lebens- und Futtermitteln, sowie einigen Gebrauchsgegenständen.* Zusammenfassende Besprechung der Verhältnisse an Hand der Literatur u. der Unterss. der hygienisch-chemischen Untersuchungsstellen in Stuttgart und Ulm. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 43—52. 1/7. [17/5.] Stuttgart.) RÜHLE.

Kurt Teichert, *Die hauptsächlichsten Milchfehler und ihre Ursachen.* Zusammenfassende kurze Besprechung der Milchfehler, ihrer Ursachen, der Maßnahmen, sie zu vermeiden, u. der Anstellung der Gärprobe. (Illustr. Landw. Ztg.; Milchwirtschaftl. Zentralblatt **45**. 225—28. 1/8.) RÜHLE.

C. A. Pekelharing und **W. Schut**, *Untersuchungen über den Nährwert von gehärteten Fetten.* Fütterungsverss. ergaben folgendes: An Mäusen und Ratten wurden keine schädlichen Folgen der Hartfettfütterung beobachtet. Aus der Lebendgewichtszunahme kann sogar geschlossen werden, daß die gehärteten Fette als brauchbare Nahrungsmittel gedient haben. Noch beweiskräftiger waren Verss. an Hunden. Diese haben nicht nur an Gewicht zugenommen, sondern das Hartfett zum größten Teil resorbiert (vom zugeführten Hartfett wurde ca. 90% resorbiert). Im Gemisch mit weichen Fetten wird das gehärtete Fett besser resorbiert als für sich allein. (Pharmaceutisch Weekblad **53**. 769—85. 24/6.; Chemisch Weekblad **13**. 755—70. 24/6.) SCHÖNFELD.

Eugen Seel, *Über die Zusammensetzung der Wurstwaren und ihre Kontrolle auf chemischem Wege.* Eingehende zusammenfassende Besprechung an Hand eigener Verss., deren Ergebnisse in Tabellen zusammengestellt sind. Hierauf, sowie auf die gleichfalls eingehend berücksichtigte Beurteilung der Wurstwaren an Hand dieser Ergebnisse muß verwiesen werden (vgl. nachf. Ref.). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 13—29. 1/7. [7/4.] Stuttgart.) RÜHLE.

E. Seel und **A. Schubert**, *Über Kriegswürste bis zur Einführung der Fleischkarte.* Vff. besprechen an Hand eines umfangreichen Analysenmaterials, das in Tabellen zusammengestellt ist, hinsichtlich Ursache u. Wrkgg. die Veränderungen, die die Zus. der Wurstwaren im Laufe des Krieges erlitten hat im Vergleiche mit der Zus. der im Frieden untersuchten Würste (vgl. vorst. Ref.), sowie die Unters. und Beurteilung solcher Würste. Die FEDERsche Verhältniszahl (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **25**. 577; C. **1913**. II. 313) hat sich als unbrauchbar für die Beurteilung von Wurstwaren erwiesen (vgl. SEEL, Chem.-Ztg. **39**. 409 u. **40**. 296; C. **1915**. II. 438 u. **1916** I. 1198; SCHENK u. BURMEISTER, Pharm. Zentralhalle **56**. 147; C. **1915**. I. 1388). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 29—43. 1/7. [17/5.] Stuttgart u. Ulm.) RÜHLE.

E. Baier, *Herstellung der Dörrgemüse (Präserven).* Abdruck eines Kapitels aus dem im Verlage der Akademischen Verlagsgesellschaft in Leipzig erschienenen Buche: „Gemüse und Obstdauerwaren", von E. BAIER. Es wird die Herst. von Dörrgemüse beschrieben mit Angaben über den Wassergehalt der Gemüse u. die Ausbeute beim Dörren, Dörrtempp., Keimgehalt u. Analysen von Dörrpräparaten. (Chem.-Ztg. **40**. 549—50. 24/6.) JUNG.

A. E. Grantham und **Frazier Groff**, *Vorkommen steriler Früchtchen beim Weizen.* Gewöhnlich gelangen die untersten 2 oder 3 Früchtchen der Ähre des Weizens nicht zur Entw. Vff. haben die Ursachen hierfür und das Auftreten gewisser Regelmäßigkeiten und Beziehungen durch geeignete Verss. erforscht und konnten neben anderem feststellen, daß bei Verwendung von N-Dünger allein der geringste Prozentsatz steriler Früchtchen zu beobachten war, P_2O_5 gab den höchsten, Kalidünger einen mittleren. Bei Verwendung gemischter Düngung gaben P_2O_5 und Kali den höchsten, P_2O_5 und N einen mittleren und N und Kali den niedrigsten Prozentgehalt. (Journ. of Agr. Res. **6**. 235—50. 8/5. Delaware. Agr. Exp. Stat.) RÜHLE.

H. C. Müller, in Gemeinschaft mit **W. Naumann**, **E. Molz**, **F. Teller**, **W. Wege** und **G. Metge**, *Bericht über die Tätigkeit der agrikulturchemischen Kontrollstation und der Versuchsstation für Pflanzenkrankheiten der Landwirtschaftskammer für die Provinz Sachsen für die Jahre 1914 und 1915.* Zusammenfassender Bericht über die Ergebnisse der Unters. von Düngemitteln, Wasser und Abwasser, Erden, von Flurschäden durch Rauch, Abgase und Flugasche, von Futtermitteln, Milch und Milcherzeugnissen u. über die sonstige umfassende Tätigkeit beider Stationen. Die Ergebnisse der chemischen Unterss. sind, wo erforderlich, in Tabellen zusammengefaßt; sie entziehen sich einer Wiedergabe in einem kurzen Referate. Von den äußerst zahlreichen Arten der untersuchten Futtermittel seien erwähnt: Trockenhefe (1.), Heringsmehl (2.), Fleischextrakt aus Fleischvernichtungsanstalten (3.), getrocknete Eicheln (4.), Hainbuchen- (5.) und Eschensamen (6.), deren Zus. gefunden wurde zu (%):

	1. (3 Proben)	2.	3.	4.	5.	6.
Wasser	—	6,6	44,0	10,65	5,15	7,8
Protein	45,7 —53,70	71,85	46.0	5,80	6,50	11,95
Fett	6,95— 7,15	8,7	6,35	3,85	6,70	13,45
Asche	11,9 —14,65	14,47	—	2,50	2,90	4,15
Rohfaser	0,65	—	—	3,50	56,35	28,60
N-freie Extraktstoffe	20,07—24,60	—	—	73,70	22,40	34,05
Ca-Phosphat	—	—	2,15	—	—	—

(Sep. vom Vf. 73 Seiten. 27/7. 1916.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

G. N. Stewart, **J. M. Rogoff** und **F. S. Gibson**, *Die Entbindung von Epinephrin aus den Suprarenaldrüsen durch Reizung der Splanchnicusnerven und durch Massage, erforscht mittels der Reaktion am entnervten Auge.* Die von JOSEPH und MELTZER (Amer. Journ. Physiol. **29**. 34) aufgefundene Rk. bietet gewisse Vorteile, besonders zur Erforschung der Zeitverhältnisse. Es wird durch das Ausbleiben bei Versperrung des Venenweges nachgewiesen, daß sie in der Tat nur dem Zuströmen einer Substanz aus den Nebennieren im Blute zum Augapfel zuzuschreiben ist. Wird das Herz durch Reizung des peripheren Vagusendes zum Stillstand gebracht, so übt Reizung der Splanchnici keinen Einfluß auf das Auge; läßt man es wieder schlagen, so erfolgt die Rk. in annähernd gleicher Zeit von diesem Moment an, wie nach der Splanchnicusreizung bei n. Herztätigkeit; die Entbindung des Adrenalins muß also während des Stillstandes wie sonst erfolgt sein. Bei verlangsamter Herztätigkeit wird der Eintritt der Wrkg. entsprechend verzögert. Es kommen

indessen gewisse Abweichungen bei stärkerer Splanchnicusreizung in einer Wrkg. trotz Abklemmung der Carotis vor; entsprechende finden sich auch bei intravenöser Zufuhr größerer Mengen Adrenalin. Die Zeit zwischen Reizung des Splanchnicus und der Wrkg. ist annähernd die gleiche, wie nach Injektion von Adrenalin in Höhe der Nebennieren, die Latenzzeit für die Entbindung im ersten Falle kann also nur kurz sein. Als Dauer des Reizes genügt ein Bruchteil einer Sekunde, bei gleicher Stärke wächst die Wrkg. bis zu einem gewissen Grade mit der Dauer. Massage der Nebenniere wirkt ganz analog der Splanchnicusreizung; sie kann noch wirksam sein, wenn durch wiederholte elektrische Reizung eine Unwirksamkeit dieser eingetreten ist, erschöpft sich dann aber bald. Die Augenrk. durch Splanchnicusreizung wurde anscheinend noch ebenso gut bei Katzen erhalten, bei denen man zuvor versucht hatte, den Epinephringehalt der Nebennieren durch Abkühlung oder durch Behandlung mit Morphin zu erschöpfen. (Journ. Pharm. Therap. **8**. 205—45. Mai. [28/3.] Western Reserve University. H. K. CUSHING-Lab. f. experim. Medizin.) SPIEGEL.

A. Ginsburg, *Beiträge zur Hefetherapie mit „Biozyme“.* Biozyme (Hersteller: VIAL und UHLMANN, Frankfurt a. M.) ist nicht aus Bierhefe, sondern aus rein gezüchteter, mit speziellen Nährsalzen ernährter Kulturhefe hergestellt. Das Präparat enthält keinerlei Zusatz, sondern fast nur lebende Hefezellen und entspricht in seiner Wrkg. der vierfachen Menge frischer Hefe. In zahlreichen Fällen von Furunkulose und Dermatosen hat sich Biozyme gut bewährt. (Fortschr. Mediz. **1916**. Heft 19. Sep. v. Vf.) BORINSKI.

M. Brulé, M. Javillier und **B. Baeckeroot**, *Pathogenese, chemische Diagnose und urologische Eigenschaften der durch Einnehmen von Pikrinsäure erzeugten Gelbsucht.* Tierverss. und klinische Beobachtungen führten zu folgenden Ergebnissen. Die durch Einnehmen von Pikrinsäure erzeugte Gelbsucht ist wirkliche, durch Schädigung der Leberzellen entstandene Gelbsucht. Diese Gelbsucht läßt sich von einer anderen Lebergelbsucht durch kein besonderes klinisches Symptom unterscheiden. Die allein beweiskräftige chemische Diagnose beruht auf der Extraktion der Pikrinsäure aus dem Harn, falls die Pikrinsäure erst vor kurzem und ausnahmsweise in großen Mengen eingenommen worden ist, bezw. der Pikraminsäure, welche man in Spuren sehr lange nach dem Einnehmen der Pikrinsäure wiederfinden kann. Die Rkk. dieser Körper ermöglichen es, dieselben mit Sicherheit nachzuweisen; Harne, welche nur Gallenfarbstoffe enthalten, geben diese Rkk. nicht. Bei Pikrinsäuregelbsucht kann der Harn auch Gallenfarbstoffe enthalten; die Ggw. der letzteren Farbstoffe schließt die Möglichkeit einer Pikrinsäuregelbsucht nicht aus. Das Einnehmen von Pikrinsäure ruft indessen im allgemeinen nur eine geringe Gelbsucht hervor, der Harn dieser Kranken enthält häufig nur Urobilin; die Urobilinbildung kann ebenfalls nur eine geringe und vorübergehende sein. Das Auftreten von Indoxyl ist unregelmäßig und steht anscheinend nicht in direktem Zusammenhang mit der vorhandenen Gelbsucht. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **23**. 129—41. Mai-Juni.) DÜSTERBEHN.

Comte, *Über das Öl von Croton Tiglium (Verwendung und spezifische Reaktionen).* Crotonöl wird von Simulanten zur Erzeugung einer Dermatitis benutzt. Bei diesen Simulanten wird nicht selten eine kleine Flasche gefunden, welche reines oder mit anderen Ölen vermischtes Crotonöl enthalten hat. Mit dem noch vorhandenen Rest läßt sich folgende Rk. anstellen. Man schüttelt das Öl mit dem doppelten Volumen absol. A., läßt etwas der klaren Lsg. auf stark konz. Natron- oder Kalilauge fließen, erhitzt das Röhrchen, ohne zu schütteln, 30 Sekunden im sd. Wasser-

bad und überläßt es sich selbst. Bei Ggw. von Crotonöl entsteht an der Berührungsstelle der beiden Fll. ein bräunlich- oder violettroter Ring. — Es wird empfohlen, außerdem einen physiologischen Vers. in der Weise anzustellen, daß man einige Tropfen der alkoh. Lsg. auf einer Stelle des Unterarmes einreibt. Nach einigen Stunden tritt Rötung und Brennen auf, darauf Schwellung mit reichlicher Bläschenbildung. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **14**. 38—39. 16/7.) Düsterb.

G. G. Cosentino, *Die Kohlenhydrate bei den Hämorrhagien.* Zucker ist von verschiedenen Autoren zur Bekämpfung von Hämorrhagien in Anwendung gebracht worden; doch ist weder seine Wrkg. hierbei, noch die Frage etwaiger Nebenwrkgg. geklärt, da insbesondere einige Beobachtungen das Auftreten oder die Verschlimmerung von Nierenstörungen möglich erscheinen ließen. Aus Beobachtungen an 4 geeigneten Fällen zieht Vf. nun folgende Schlüsse: Saccharose vermag, subcutan beigebracht, bei 1—10 g das Verhalten u. die Dauer äußerer wie innerer Hämorrhagie günstig zu beeinflussen. Dabei führt sie zu keinen Veränderungen im Nierensystem und beeinflußt von dessen Seite vorher bestehende nach keiner Richtung schädlich; dies gilt selbst bei Anwendung hoher Gaben (10 g täglich) und beim Vorhandensein schwerer Nierenschädigungen. (Arch. d. Farmacol. sperim. **21**. 332 bis 344. 1/5. Rom. Inst. f. physiol. Chemie d. Kgl. Univ.) Spiegel.

G. G. Cosentino, *Die Kohlenhydrate bei den Nierenleiden.* (Vgl. S. 22 u. vorst. Ref.) Die vorliegenden Veröffentlichungen über experimentelle u. klinische Beeinflussung der Nierentätigkeit durch Beibringung von Zuckern werden eingehend besprochen. Eigene Beobachtungen mit Saccharose (1—10 g subcutan innerhalb 24 Stdn.) ergaben, daß der bei Versuchstieren u. Menschen mit gesunden Nieren bestehende Einfluß auf die Diurese bei den verschiedenen Nierenerkrankungen mehr oder weniger versagt, ohne daß sich hierin ein Unterschied zwischen chronischen und akuten Formen geltend macht; auch das entgegengesetzte Verhalten kleiner u. großer Gaben tritt bei Nierenkranken nicht hervor. Das Albumin im Harn wird vermindert. Die Injektionen schädigen den Organismus in keiner Weise, weder den Magendarmapp., noch den Herznierenapp. (Arch. d. Farmacol. sperim. **21**. 411—40. 1/6. Rom. Inst. f. physiol. Chemie d. Kgl. Univ.) Spiegel.

F. Bordas, *Der ozonisierte Sauerstoff in der Behandlung der Kriegswunden.* Vf. berichtet über günstige Erfolge, welche mit ozonisiertem O in Form von Gas und wss. Lsg. bei der Wundbehandlung erzielt wurden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 886—88. [5/6.*].) Düsterbehn.

René Guyot, *Das isotonische ozonisierte Meerwasser bei der Behandlung der Kriegswunden.* Das mit Hilfe des Ozoniseurs von Guyot-Roques ozonisierte isotonische Meerwasser leistet nach den Beobachtungen des Vfs. bei der Wundbehandlung ausgezeichnete Dienste. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **14**. 41—48. 16/7.) Düsterbehn.

Henius, *Ein weiterer Fall von Morchelvergiftung.* (Vgl. Umber, S. 102.) Schilderung einer Vergiftung infolge des Genusses von Morcheln, bei deren Zubereitung das erste W. nicht abgegossen worden war. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 701. 8/6. Berlin.) Borinski.

B. Rattner, *Ein Fall von Bromoformvergiftung.* Beschreibung der Krankheitserscheinungen eines vierjährigen Kindes nach versehentlicher Aufnahme von ca. 1 ccm Bromoform. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 854—55. 17/7. Wildau.) Borinski.

Georg Joannovics, *Zur Wirkung des Chinins auf das Wachstum der transplantablen Mäusetumoren.* S. FRÄNKEL und E. FÜRER (Wien. klin. Wchschr. **29**. 198; C. **1916**. I. 678) haben die Einw. des Chinins auf das Wachstum transplantabler Mäusecarcinome untersucht u. gefunden, daß diese durch Chininsalze nicht beeinflußt werden. MINORESCU (C. r. d. l'Acad. des sciences **168**. 893) hat dagegen festgestellt, daß 1 ccm einer 10%ig. Lsg. von Chininum bisulfuricum zu 2 ccm der Tumorzellaufschwemmung hinzugefügt, das Angehen des Geschwulsttransplantates vollständig verhindert, daß also eine 3,33%ig. Chininlsg. die Zellen des Mäusecarcinoms abtötet. Vf. berichtet über Verss., die er anstellte, um zu prüfen, ob das Chinin seine protoplasmaschädigende Wrkg. auch dann äußert, wenn es nicht direkt auf die Geschwulst einwirkt, sondern erst auf dem Umweg durch den Darmtraktus und durch die Zirkulation zu demselben gelangt. In Übereinstimmung mit FRÄNKEL und FÜRER wurde gefunden, daß sich zwar alle Tumorarten bei der Chinindarreichung entwickeln, daß aber die Einw. des Chinins auf die verschiedenen Tumorarten eine verschiedene ist. Während das Chondrom in seinem Wachstum nicht beeinflußt wird, zeigt die Entw. des Mäusecarcinoms eine deutliche Verlangsamung. Beim Sarkom kommt die Chininwrkg. im Sinne einer Wachstumsförderung zum Ausdruck. Vf. hat weiterhin untersucht, ob die wachstumbeeinflussende Wirkung des Chinin. bisulfur., in Anbetracht seiner fluorescierenden Eigenschaft, nicht durch Belichtung gesteigert werden kann. Es zeigte sich, daß unter der Bestrahlung mit Bogenlicht sämtliche Tumorarten zur Entw. kommen. Während aber die Gewebe des Chondroms u. Narkoms sich der Belichtung gegenüber ganz indifferent verhalten, erfährt das Wachstum des Carcinoms eine erhebliche Verzögerung. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 851—52. 6/7. Wien. Inst. f. allgemeine u. experim. Pathologie.) BORINSKI.

Friedrich Pincus, *Zwei Fälle schwerer Sehstörung nach innerlichem Optochingebrauch.* Vf. schildert dauernde Schädigungen des Auges, welche er selbst in zwei Fällen, **Stiel** in einem Falle, nach Verabreichung von Optochin. muriaticum beobachtet hat. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1027—29. 11/7. Festungslazarett XVI. Cöln.) BORINSKI.

E. Küster und **H. Günzler**, *Zur Behandlung von Typhusbacillenausscheidern.* Vff. geben eine ausführliche Übersicht über die bisherigen Verss. zur Behandlung von Typhusbacillenausscheidern an der Hand der vorliegenden Literatur. Die bakteriologisch-serologische, die chirurgische und mechanische Behandlung, sowie die Chemotherapie der Typhusbacillenausscheider wird eingehend behandelt. Zusammenfassend wird gesagt, daß nach den bisherigen Erfahrungen die meisten Mittel bei der inneren Anwendung versagten. Andererseits wurden aber auch zweifellos Erfolge gesehen. Der Widerspruch läßt sich dadurch erklären, daß bald Bacillenträger, bald Bacillenausscheider, bald temporäre, bald chronische Bacillenwirte behandelt wurden. Es werden sodann eigene Verss. zur medikamentösen Behandlung von Bacillenausscheidern mitgeteilt. Angewendet wurden Thymophen (Thymolester des p-Oxybenzoesäurephosphorsäureesters), Helmitol, Thymoform (1 Mol. Thymophensäure mit 2 Mol. Hexamethylentetramin), Urotropin, Phthalotropin (Phthalimidoäthylurotropinbromid), Borovertin (Hexamethylentetramintriborat), Thymolkohle (Thybon) nach GERONNE und LENZ, Vernisan. Weiterhin wird über die Wrkg. von saurer Milch und über die Erfolge durch chirurgische Behandlung der Bacillenausscheider berichtet. Die wechselnden Ergebnisse der verschiedenen Behandlungsweisen sind tabellarisch zusammengestellt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **81**. 447—519. 15/7. Hygien. u. militärbakteriol. Inst. d. Festung u. Stadt Cöln.) BORINSKI.

W. Usener, *Zur Klinik der Bacillenruhr und ihrer Behandlung mit Atropin.* Vf. hat bei Behandlung von Ruhrfällen mit Atropin gute Erfolge erzielt. Als ein von Allgemeinwirkungen freier Ersatzpräparate des Atropins empfiehlt er *Eumidrin.* (Berl. klin. Wchschr. **53**. 799—801. 17/7.) BORINSKI.

Walther Schulze, *Über die Verwendbarkeit des Chloräthylrausches im Felde.* Vf. bestätigt die von HOSEMANN (Münch. med. Wchschr. **63**. 584; C. **1916**. I. 1184) gemachten guten Erfahrungen mit Chloräthyl, dem er eine leichte Verwendungsweise u. zuverlässige Wrkg. nachrühmt. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1070. 18/7.) BORINSKI.

W. Treupel, *Wirkt die gleichzeitige Anwendung von Salvarsan und Quecksilber summierend?* Vf. gelangt auf Grund seiner Beobachtungen zu einer Verneinung der gestellten Frage. Trotzdem verzichtet er bei der Durchschnittsbehandlung auf die Verwendung von Hg nicht. (Dtsch. med. Wchschr. **42**. 875—78. 20/7. Jena. Univ.-Hautklinik.) BORINSKI.

Johannes Becker, *Kalomelexanthem.* Nach Einnahme von 2 Tabletten Kalomel à 0,2 g wurde ein über den ganzen Körper ausgedehntes Exanthem beobachtet, welches nach 4 Tagen wieder verschwunden war. Das Kalomel erwies sich als sublimatfrei. (Dtsch. med. Wchschr. **42**. 883. 20/7. Halle a. S.) BORINSKI.

Johannes Orth, *Alkohol und Tuberkulose.* Vf. vertritt die Ansicht, daß die von den Alkoholgegnern verbreitete Lehre, der A. spiele in der Ätiologie der Tuberkulose eine sehr erhebliche Rolle, auf unsicheren Grundlagen beruhe. Auf Grund eigener Beobachtungen u. des vorliegenden statistischen Materials hält er sich für berechtigt, zu erklären, daß im Gegenteil eine überwiegende Wahrscheinlichkeit dafür vorhanden ist, daß die Alkoholiker als solche, d. h. infolge direkter Wrkg. des A. der Tuberkulose gegenüber günstiger gestellt sind als die Gesamtheit. Der A. darf darum in der Phtiseotherapie u. Prophylaxe nicht ausgeschlossen werden, sondern der Arzt soll sich seiner als Antituberculosum bedienen. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 822—25. 24/7.) BORINSKI.

J. Kaup und **Joseph Kretschmer**, *Weitere Erfahrungen und Studien über den Wert und die Wirkungsdauer der Choleraschutzimpfung.* Es wird über die Ergebnisse statistisch-epidemiologischer Beobachtungen u. eigener serologischer Untersss. berichtet. Hiernach wird als Folge der Schutzimpfung auffallend rasch ein verhältnismäßig hoher Grad von Immunität erreicht, u. zwar das Maximum ev. 10 Tage nach erfolgter 2-maliger Impfung. 2—3 Wochen bis ev. $2^1/_2$ Monate nach der Impfung kamen auch bei starker Verseuchungsgefahr Erkrankungen nur bei etwa 1—5% der gefährdeten Personen vor. Bei einzelnen Individuen erfolgt die B. von Immunkörpern überhaupt nicht oder nur unzureichend. Der Krankheitsverlauf bei Schutzgeimpften ist ein auffallend milder. Die Dauer der Schutzwrkg. ist geringer, als bisher angenommen wurde. Statt 1 Jahr nur 3—4 Monate. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1093—97. 25/7.) BORINSKI.

W. Dieterich, *Über intravenöse Isopral-Äther-Kochsalznarkose.* Vf. hat mit der von WEPFER (Beiträge z. klin. Chirurgie **97**. Bd. 1. Heft 5) empfohlenen Isopral-Äther-Kochsalznarkose im allgemeinen günstige Erfahrungen gemacht. Die Anwendungsweise wird beschrieben. *Isopral* ist ein von BAYER, Elberfeld, hergestelltes Schlafmittel (Trichlorisopropylalkohol). (Münch. med. Wchschr. **63**. 1103 bis 1104. 25/7. Mannheim. Reservelazarett 5.) BORINSKI.

A. Pinkuss, *Sterilin als Gummiersatz.* (Vgl. BLASCHKO, Dtsch. med. Wchschr. **42**. 390; C. **1916**. I. 948.) Vf. empfiehlt die Verwendung von Sterilinfingerlingen,

mit denen er gute Erfahrungen bei rectalen und vaginalen Unterss. gemacht hat. Der Fingerling schmiegt sich gut an, bewirkt keine Verminderung des Gefühls, ist mit Seife abwaschbar und läßt sich mit Lysol und Sublimat gut desinfizieren. Dagegen ist es nicht möglich, ihn in strömendem Dampf zu sterilisieren. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1080. 25/7. Berlin. Prof. PINKUSSsche Privatfrauenklinik.) BORINSKI.

Kurt Lewinsohn, *Glycerinersatz.* (Vgl. S. 159.) Bericht über weitere Erfahrungen mit den NEUBERGschen Glycerinersatzstoffen aus der pharmazeutischen Praxis. Verss. haben ergeben, daß Perkaglycerin nicht verwendbar ist als Lösungsmittel für Thiol, Tumenol, Tannin, Borax. Von letzterem läßt sich zwar eine 10%ige Lsg. herstellen, doch zers. sie sich nach 2 Tagen vollständig. Für die Herst. der LUGOLschen Lsg. (Jod-Jodkalium-Glycerin) u. für 10%ige Borsäurelsgg. ist Perkaglycerin dagegen gut verwendbar. (Pharmaz. Ztg. **61**. 419. 28/6. Berlin.) BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

A. Goris, *Herstellung des Catguts.* II. (Forts. von S. 235.) In Anbetracht der Schwierigkeit einer Sterilisation infizierter Saiten empfiehlt Vf., die Därme sofort nach ihrer Entnahme in den Kühlschrank zu bringen, sie sogleich zu reinigen und die Darmriemen durch 48-stdg. Einlegen in 50%ig. H_2O_2 zu sterilisieren. Die Weiterverarbeitung dieser sterilen Riemen hat in einem anderen Raum durch andere Arbeiter zu erfolgen. Die Saiten werden schließlich 7—8 Tage in Eucalyptol gelegt und sodann in 90%ig. A., ev. unter Zusatz von 5—10% wasserfreiem Glycerin, tyndallisiert. Auch eine fünftägige Tyndallisierung in einem Gemisch von 80 Tln. 90%ig. A., 10 Tln. Glycerin und 10 Tln. Eucalyptol bei 60° wäre zu empfehlen. Das fertige Catgut ist in geeigneter Weise auf Sterilität zu prüfen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **23**. 141—51. Mai-Juni. Paris. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

John Uri Lloyd, *Pharmazeutische Studien.* Die Abhandlung ist eine Neuveröffentlichung folgender Arbeiten: I. *Über die Bedingungen für die erfolgreiche Durchführung der Perkolation* (Proc. of the Amer. Pharmac. Assoc. **1879**. 682). — II. *Niederschläge in Fluidextrakten* (Proc. of the Amer. Pharmac. Assoc. **1881**. 408). — III. *Erscheinungen, die mit den Niederschlagsbildungen in Fluidextrakten zusammenhängen.* — IV. *Die Arten der in Fluidextrakten, Tinkturen usw. auftretenden Niederschläge* (Proc. of the Amer. Pharmac. Assoc. **1883**. 336—46). — V. *Capillarerscheinungen bei Lösungen und Niederschlägen* (Proc. of the Amer. Pharmac. Assoc. **1884**. 410). — VI. *Capillaritätserscheinungen bei Niederschlägen in Extrakten* (Proc. of the Amer. Pharmac. Assoc. **1885**. 411). — VII. *Verdampfung von Perkolaten.* (Kolloidchem. Beih. **8**. 174—250. 10/6. 1916. [25/9. 1915].) GROSCHUFF.

Alfred Stephan, *Über Glykopon.* Vf. hat durch ein kombiniertes Fällungsverf. unter Ausschluß einer Ausschüttlung die Gesamtalkaloide des Opiums in physiologisch reiner Form abgeschieden u. dieselben als glycerophosphorsaure Salze in 10%ig., steriler Lsg. unter der Bezeichnung *Glykopon* in den Handel gebracht. Das Präparat enthält 50% Morphin und 20% Nebenalkaloide. (Apoth.-Ztg. **31**. 351. 22/7. Wiesbaden. Lab. d. Hirschapotheke.) DÜSTERBEHN.

Alfred Stephan, *Über Perkaglycerin-Winkel.* (Vgl. C. **1916**. I. 1185.) Vf. berichtet über die Verwendbarkeit, bezw. Nichtverwendbarkeit des Perkaglycerins als *Glycerinersatz* in der pharmazeutischen Praxis unter Bekanntgabe von Vor-

schriften für die Herst. von perkaglycerinhaltigen Zubereitungen. (Apoth.-Ztg. **31**. 365—68. 29/7. Wiesbaden. Lab. d. Hirschapotheke.) DÜSTERBEHN.

Ferdinande Rühl, *Reaktol.* Die „Reaktolkur I", ein Entfettungsmittel des Reaktolversand, Berlin SO 83, besteht aus Tabletten von 0,63 g Durchschnittsgewicht, die 55% NaCl, sowie Sulfate und Carbonate, bezw. Dicarbonate des Na, Mg und Ca enthalten. Außerdem sind 13,9% organisches Material (Stärke) zugesetzt. Jodhaltige Substanzen konnten nicht nachgewiesen werden. (Apoth.-Ztg. **31**. 373—74. 2/8. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Lon A. Hawkins, *Wirkung gewisser Fusariumarten auf die Zusammensetzung der Kartoffel (Solanum tuberosum).* Zu den Verss. dienten Fusarium oxysporum Schlecht. und F. radicicola Wollenw., in einigen Fällen auch F. coeruleum (Lib.) Sacc. Die Anstellung der Verss. geschah in ähnlicher Weise, wie sie früher (Amer. Journ. Bot. **2**. 71) bei Gelegenheit von Unterss. des Braunrostes der Pfirsiche vor sich ging. Es wurden die sterilen Kartoffeln in vier, hinsichtlich Gewicht und Verhältnis von Schale zu Inhalt möglichst gleiche Teile geteilt und je 2 davon mit dem Pilz infiziert. Die beiden anderen Teile verblieben als Gegenproben und wurden zugleich mit den infizierten, nachdem der Pilz auf diesen voll zur Entw. gelangt war, analysiert. Hierzu dienten die für agrikulturchemische Unterss. vorgeschriebenen Verff. (vgl. H. W. WILEY, U. S. Dept. Agr., Bur. Chem. Bul. **107**. [rev.] 1908). Der Unterschied der gesunden u. befallenen Teile in ihrem Gehalte an den einzelnen Bestandteilen, bezogen auf die ursprüngliche Substanz (Gewicht des Viertels unmittelbar nach der Teilung), wurde auf die Wirkung des Pilzes zurückgeführt. Das Ergebnis der Versuche, deren Einzelwerte in Tabellen zusammengefaßt sind, ist, daß die untersuchten Pilze den Gehalt der Kartoffel an Zucker (Saccharose u. reduzierendem Zucker), Pentosanen, Galactanen und Trockensubstanz überhaupt vermindern, letztere wahrscheinlich infolge vermehrter Atmung, nicht nur des Kartoffelviertels, sondern auch des Pilzes. Der Gehalt an Stärke und Methylpentosanen wird augenscheinlich nicht wahrnehmbar angegriffen, der Gehalt an Rohfaser bleibt unberührt. Die beiden untersuchten Pilzarten scheiden an Enzymen Sucrase, Maltase, Xylenase und Diastase ab; letztere ist augenscheinlich ohne Wrkg. auf die noch wohlerhaltenen Stärkekörner, während sie gelatinierte Stärke leicht hydrolysiert. Die Abnahmen an Zucker betragen z. B. (% der ursprünglichen Substanz):

	Reduzierender Zucker	
	infiziert	gesund
F. oxysporum	0,04—0,04—0	0,31—0,28—0,44
F. coeruleum	0,13—0,04—0,17	0,40—0,47—0,37
F. radicicola	0—0—0—0	0,03—0,02—0,03—0,02

	Rohrzucker	
	infiziert	gesund
F. oxysporum	0,10—0—0	0,66—0,67—1,03
F. coeruleum	0,12—0,24—0	0,39—0,50—0,66
F. radicicola	0,04—0,04—0,02—0	0,24—0,19—0,09—0,42

Die Abnahme der Trockensubstanz betrug (% der ursprünglichen Substanz)

F. radicicola		F. oxysporum	
infiziert	gesund	infiziert	gesund
20,83	21,19	17,73	18,91
19,88	22,59	18,93	20,45
20,98	22,13	18,17	19,36

(Journ. of Agr. Res. **6**. 183—96. 1/5. Dept. of Agr. Bur. of Plant Ind.) RÜHLE.

J. J. Willaman und **R. M. West**, *Wirkung der Witterung auf den Blausäuregehalt von Sorghum.* In einer früheren Arbeit (Journ. of Agr. Res. **4**. 179) hatten Vff. festgestellt, daß auf fruchtbaren Böden N-haltige Dünger keine wahrnehmbare Wrkg. auf den Gehalt von *Sorghum* an HCN-haltigem Glucosid (Dhurrin) hat, daß aber auf armen Böden dadurch eine wenn auch nur geringe Zunahme daran eintritt. In Fortsetzung dieser Arbeit haben Vff. die Einww. der Temp., der Feuchtigkeit, des schnellen oder langsamen Wachstums, sowie auch der Art (Varietät) untersucht, in der Hoffnung, daß diese Einww. erheblich genug sein würden, um nicht nur die Ursachen für den wechselnden Gehalt an Dhurrin erkennen zu lassen, sondern auch einiges Licht auf die physiologische Wirksamkeit dieses Glucosids zu werfen. Es wurden zu dem Zwecke Feldverss. an 5 verschiedenen Stellen (je 1 in Minnesota, Utah, Kansas und 2 in Dakota), die erhebliche Unterschiede in der Witterung und Bodenbeschaffenheit zeigten, angestellt. Nachdem die Pflanzen 20—30 cm Höhe erreicht hatten, wurden aller 10 Tage Proben entnommen und darin der Gehalt an HCN, bezogen auf Trockensubstanz, bestimmt. Zur Best. dieser dienten 50 g der fein zerkleinerten und gemischten Probe, zur Best. jener 50—70 g, die mit 250 ccm 5%ig. Weinsäurelsg. versetzt und langsam in 10 ccm 2%ig. NaOH-Lsg. abdestilliert wurden, bis das Destillat fast 100 ccm betrug. Es wurde dann auf 100 ccm aufgefüllt und in abgemessenen Anteilen die HCN nach VIEHÖFER und JOHNS (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 601; **C. 1915**. II. 49) bestimmt. Der Gehalt an HCN der ganzen Pflanzen schwankte bei den erstmalig entnommenen Proben der 5 Stellen bei der einen Art von 0,009—0,114%, bei der anderen Art von 0,014—0,079%. Er fiel im Laufe des Wachstums bis auf Spuren oder verschwand völlig. Gesunde Pflanzen enthielten gewöhnlich weniger HCN als kranke. Hinreichender Wasserzufluß war gewöhnlich von einem geringen, unzureichender von einem hohen HCN-Gehalte begleitet. Beziehungen zwischen der Temp. und dem Dhurringehalte konnten nicht ermittelt werden. Eine Zunahme an HCN, die zuweilen auftrat, wenn die Pflanzen bereift waren, mag auf gestörtes Enzymgleichgewicht zurückgeführt werden können. Die Art des Wachstums der Pflanzen beeinflußt die Verteilung des Dhurrins zwischen Blättern und Stengeln, von denen die dicken, schweren Stengel einen verhältnismäßig geringeren Gehalt daran zeigten als die dünnen, zarten. Eine gleichmäßige tägliche Schwankung im Gehalte an Dhurrin war nicht festzustellen, was dagegen spricht, daß das Dhurrin zum Aufspeichern von Nährstoffen dient. Von den beiden Arten Sorghum besaß die eine mit einer Ausnahme einen höheren Gehalt an HCN als die andere. Artunterschiede sind demnach wahrscheinlich von größerem Einflusse auf den HCN-Gehalt als die Bedingungen, unter denen das Wachstum geschieht. (Journ. of Agr. Res. **6**. 261—72. 15/5. Minnesota. Agr. Exp. Stat. d. Univ.) RÜHLE.

F. Honcamp, **B. Gschwendner** und **H. Müllner**, *Untersuchungen über den Futterwert von getrocknetem, frischem und eingesäuertem Rübenkraut und Rübenblatt*

und über die Verluste an Roh- und verdaulichen Nährstoffen beim Einsäuern. (Vgl. Landw. Vers.-Stat. **67**. 433; C. **1908**. I. 667.) 1. Getrocknetes Rübenkraut ist ein verhältnismäßig proteinreiches *Futtermittel*. Ein erheblicher Teil der N-Substanz besteht aus nichteiweißartigen Verbb. Den Hauptnährstoff bilden N-freie Extraktstoffe; ein erheblicher Teil der letzteren besteht aus ll. Zuckerverbb. Getrocknetes Rübenkraut ist verhältnismäßig arm an Rohfett und Rohfaser. Ersteres dürfte in der Hauptsache in Ä. l. Wachse u. Chlorophyll enthalten. Der Aschen-, bezw. Sandgehalt ist sehr erheblich. Die Verdaulichkeit des Proteins ist nicht hoch. Sie kann durch Trocknung bei zu hohen Tempp. herabgesetzt worden sein. Die N-freien Extraktstoffe u. die Rohfaser sind recht gut verdaulich. — 2. Frisches Rübenblatt und frisches Rübenkraut. In bezug auf chemische Zus. u. auf die Verdaulichkeit der N-freien Extraktstoffe u. der Rohfaser ist frisches Rübenblatt und Rübenkraut dem getrockneten gleich. Die Proteinverdaulichkeit des frischen Rübenblattes und Rübenkrautes ist dagegen wesentlich höher, als bei dem durch direkte Feuergase getrockneten Rübenkraut. — 3. Eingesäuertes Rübenkraut. Das Einsäuern von Rübenkraut ist mit großen Verlusten an Rohnährstoffen verknüpft. Durch das Einmieten treten in erster Linie Verluste an N-freien Extraktstoffen ein. Das Protein erleidet hauptsächlich eine Qualitätsverschlechterung. Die Rohfaser wird durch das Einsäuern nicht wesentlich berührt. Der Ätherextrakt wird erhöht, was auf den Gehalt an gewissen Gärungsprodd., wie Milchsäure usw., zurückzuführen ist. Auch an verdaulichen Nährstoffen treten durch das Einsäuern Verluste ein. (Landw. Vers.-Stat. **88**. 305—78. 19/6. Landwirtsch. Versuchsstation. Rostock i. M.) SCHÖNFELD.

M. Heinrich, *Versuche zur Verbesserung dumpfigen Getreides.* Vf. hat ein von der Firma ORTSIEFER & Co., Cöln-Sülz, in den Handel gebrachtes Mittel „*Getreideheil*" zur Verbesserung dumpfigen *Getreides* auf seine Wirksamkeit geprüft. Eine geringe Wrkg. ist dem Mittel in einzelnen Fällen nicht abzusprechen. Eine praktisch in Betracht kommende Wrkg. konnte bei den Verss. nicht erzielt werden. Sehr gut wirkte eine Waschung des Getreides, namentlich in Ggw. geringer Mengen H_2O_2. (Landw. Vers.-Stat. **88**. 399—431. 19/6. Landw. Versuchsstation. Rostock.) SCHÖNFELD.

A. Richardsen, *Fütterungsversuche in der akademischen Gutswirtschaft Dikopshof.* (Unter Mitwrkg. von **K. Hofmann** und **L. Abl.**) Es werden die Ergebnisse von Ferkelaufzuchtverss., von Schweinemastverss., von Kälberaufzuchtverss., von Milchviehfütterungsverss. usw. mitgeteilt, die in einem kurzen Ref. nicht wiedergegeben werden können. (Landw. Jahrbb. **49**. 417—660. 17/6.) SCHÖNFELD.

Mineralogische und geologische Chemie.

M. v. Laue, *Über die Symmetrie der Krystall-Röntgenogramme.* (Vgl. FRIEDEL, C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 1533; C. **1914**. I. 492.) Der Satz von FRIEDEL, daß der Vorgang der Röntgenstrahlbeugung an sich ein Symmetriezentrum habe, ist zwar richtig, läßt sich aber nicht, wie FRIEDEL meint, rein geometrisch beweisen, sondern enthält eine Voraussetzung physikalischen Inhalts. Diese Voraussetzung wird dahin formuliert, daß alle Atome auf eine auffallende Röntgenwelle entweder mit der gleichen Phasendifferenz ansprechen, oder daß nur zwei um π verschiedene Werte bei diesen Phasendifferenzen vorkommen. Für ein reibungsfreies Dipolgitter läßt sich zeigen, daß dies eine bloße Folge der Gitteranordnung ist. Trotz des von vornherein gegebenen Symmetriezentrums ist es möglich,

enantiomorphe Krystalle durch ihre Röntgenogramme voneinander zu unterscheiden, indem man beide vom pyroelektrisch analogen zum antilogen Pol hin durchstrahlt. Allerdings genügt das Röntgenogramm nicht allein zur Unterscheidung, sondern hierzu ist eben noch die Beobachtung des pyroelektrischen Verhaltens nötig. (Ann. der Physik [4] **50**. 433—46. 13/7. [6/5.] Frankfurt a/M. Inst. f. theoretische Physik.) BYK.

G. Lincio, *Vorläufige Mitteilung über einige Mineralien der Erzlagerstätte Borgofranco d'Ivrea.* Vf. fand in nierenförmigen Arsenkörpern dünne Lagen eines bleigrauen, zartfaserigen Minerals, welches er auf Grund der unten angegebenen Analyse als gediegenes antimonführendes *Arsen* anspricht, in dem sich Ag und wenig Cu in vielleicht metallischem Zustand verzweigen, und As_2O_3, PbS, S und Fe als Verunreinigungen enthalten sind.

As	As_2O_3	Sb	Pb	Ag	Cu	Fe	S	Summe
90,91	5,23	1,03	1,02	0,83	0,12	0,07	0,74	99,95

(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 227—30. [20/2.*].) ETZOLD.

S. di Franco, *Der Cyklopit von Santa Maria la Scala (bei Acireale).* Vf. bezeichnet mit dem Namen nach SARTORIUS v. WALTERSHAUSEN eine Anorthitvarietät, während GEMMELLARO ein mergeliges Zersetzungsprod. des Basaltes so genannt hatte. Das Mineral bildet bei Santa Maria la Scala glänzende, meist weißliche und durchscheinende, mitunter aber auch durch Eisen gelblich oder rötlich gefärbte Blättchen von höchstens 2 mm Größe, an denen mit dem Anorthit übereinstimmende Krystallflächen festgestellt wurden: 0,63473 : 1 : 0,55007. Meist ist polysynthetische Verzwillingung oder eine solche nach dem Karlsbader Gesetz festzustellen. D. 2,721 (höher als bei dem V. von den Cyklopen infolge reichlicher Magnetiteinschlüsse.) Auf den Blättchen sitzt oft jüngerer Aragonit.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Glühverl.	Summe
43,10	30,12	1,80	0,95	19,50	0,52	2,18	1,25	0,92	100,34

(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 693—97. [21/5.*].) ETZOLD.

Ferruccio Zambonini, *Beobachtungen über die Zusammensetzung des Apatits* Durch Schmelzen von Tricalciumphosphat mit Chlorcalcium erhält man bekanntlich den sehr schwach doppelbrechenden Chlorapatit, $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$. Einen stark abweichenden Apatit erhielt Vf. nach der Methode von FORCHHAMMER, indem er 2 g Tricalciumphosphat mit einem Überschuß von NaCl 5 Stdn. lang im Platintiegel über einer großen Meckerlampe erhitzte. Die entstandenen, sehr kurzen aber auch bis 5 mm langen Prismen weisen eine viel stärkere Doppelbrechung auf $[(\omega-\varepsilon)_{Na} = 0{,}0053$, gegenüber 0,003 beim Fluorapatit]. Nach der untenstehenden Analyse lautet die Formel $4{,}34[Ca_3(PO_4)_2] \cdot CaCl_2$. Die Krystalle sind Na-haltig, chemisch aber besonders durch ihren geringen Cl-Gehalt charakterisiert. Das für die Apatitgruppe nach CARNOT bezeichnende Doppelsalz kann demnach, wie viele andere Doppelsalze, mit einer seiner Komponenten feste Lsgg. bilden. Vf. weist darauf hin, daß viele Apatite nicht den normalen CARNOTs $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca[O,(OH)_2, Cl_2, F_2, CO_3]$ entsprechen, sondern auf die Formel $m\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca[O,(OH_2),Cl_2,F_2, CO_3]$ mit $m > 3$ und einem Überschuß an CaO führen, welch letzteren man nicht mit Analysenfehlern erklären kann.

PO_4	Ca	Na	Cl	Summe
56,52	37,19	1,56	4,85	100,12

(C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 919—21. [13/6.*].) ETZOLD.

P. Krusch, *Beitrag zur Kenntnis der Schwefelkies- und Antimonerzlagerstätten der kleinen Karpathen.* Die Antimonerze sind eng mit wahrscheinlich etwas jüngeren Schwefelkiesen verknüpft u. augenscheinlich Thermallagerstätten. Der feinkörnige Antimonglanz enthält 8—9 g Au und 1,6—1,8 g Ag pro t. Die wirtschaftliche Bedeutung des Schwefelkieses (30—40% S) und der sehr absätzigen Antimonerze [Durchschnittsgehalt der 1. Sorte (0,3) 37,76%, der zweiten (0,7) 9,8%] wird kurz besprochen. (Ztschr. f. prakt. Geologie **24**. 1—11. Jan. Berlin.) ETZOLD.

Heinrich Müller, *Über Magneteisenerz und Schmirgellagerstätten im südwestlichen Kleinasien.* Unter Beifügung von Analysen HEUSELERs werden ein größerer Magneteisenerzstock von Sakarkaja u. die Schmirgellagerstätten von Bafi, Ak Tasch, sowie Sodra Dagh beschrieben. Das Eisenerz sitzt in einer augenscheinlich hoch kontaktmetamorphen Schieferscholle im Granit, der Schmirgel bildet gangartige Vorkommen in krystallinem Kalk, beide sind mit dem Granit in Zusammenhang stehende epigenetische Bildungen. (Ztschr. f. prakt. Geologie **24**. 11—18. Januar. Berlin.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Eilh. Alfred Mitscherlich, *Pflanzenphysiologische Vorarbeiten zur chemischen Düngemittelanalyse.* Auf Sand vorgenommene Vegetationsverss. führten den Vf. zu folgenden Schlußfolgerungen. Die Sandkulturmethode muß die Grundlage für eine pflanzenphysiologische und somit auch für eine chmisch-physikalische *Düngemittelanalyse* bilden. Durch die Methode ist erwiesen worden, daß das Gesetz vom Minimum nach LIEBIG in der Tat nicht existiert, sondern daß die Steigerung der Pflanzenerträge durch jeden Wachstumsfaktor, den man günstiger gestaltet, möglich ist (= Gesetz der physiologischen Beziehungen). Hält man alle Wachstumsfaktoren konstant bis auf einen (x), so steigt mit dem Pflanzenertrag (y) in ganz bestimmter Weise [= Formulierung des Gesetzes der physiologischen Beziehungen: $\log (A - y) = \log (A - a) - c \cdot x$ (A = Höchstertrag, über den der Ertrag unter den gegebenen Bedingungen nicht herausgehen kann; vgl. Landw. Jahrbb. **43**. 643)]. Das Gesetz gilt sowohl für den ganzen Pflanzenertrag, wie für einen Teil desselben (Ernte an Gesamttrockensubstanz, an Phosphorsäure usw.). Aus einem Vergleich der Ertragsteigerungen, welche mit verschiedenen, den gleichen Pflanzennährstoff enthaltenden Düngemitteln erzielt werden, läßt sich ein Wertverhältnis dieser Düngemittel ableiten, welches bei gleicher Grunddüngung unabhängig ist von der Konstellation aller anderen Wachstumsfaktoren. Dieses Wertverhältnis ergibt sich aus der Gesamternte, sowie aus jeder beliebigen Teilernte; ebenso aus dem Prozentgehalt der Ernte an dem aufgenommenen Nährstoff. Es ist unabhängig von der Art der Pflanze. Da verschiedene Kulturpflanzen verschiedene Mengen von den verschiedenen Nährstoffen aufnehmen, so kann dies nicht chemisch, also nicht durch eine andere Art der Wurzelausscheidungen der Pflanzen, begründet werden. Es muß auf physikalische Unterschiede derselben zurückgeführt werden. Zu starke Düngungen bewirken plasmolytische Erscheinungen, bei deren Auftreten die Gesetze der Ertragssteigerungen ihre Gültigkeit verlieren. Sobald sich Grunddüngung u. Differenzdüngung gegenseitig beeinflussen, verschieben sich die Verhältnisse bei den Erträgen derart, daß das Wertverhältnis der Düngemittel ein anderes wird, oder daß der sonst erreichbare Höchstertrag nicht mehr erzielt werden kann. (Landw. Jahrbb. **49**. 335—416. 17/6. Landw. Inst. Univ. Königsberg, Abt. f. Pflanzenbau.) SCHÖNFELD.

G. Bruhns, *Über das Kaliumdichromat als Urmaß. II.* I. Mitteilung: Journ.

f. prakt. Ch. [2] **93**. 95; C. **1916**. I. 994.) Vf. hat die Annahme WAGNERS (Habilitationsschrift, Leipzig 1898) geprüft, nach der der Dichromsäure eine stärker oxydierende Wrkg. auf Jodwasserstoff (oder Jodkalium in saurer Lsg.) zukommen soll als der Chromsäure in den Monochromaten. Vf. kommt nach seinen Verss., die im Original ausführlich wiedergegeben sind, zu dem Schluß, daß von einer stärkeren katalytischen Wrkg. der Dichromsäure gegenüber der gewöhnlichen Chromsäure bei derartigen Messungen nicht die Rede sein kann, mithin auch eine Erklärung des an dem Kaliumdichromat beobachteten Überwertes gegen das Kaliummonochromat u. gegen zuverlässige Urmaße (Chlornatrium, Oxalsäure) auf diesem Wege nicht zu erlangen ist. Auch die Messungen in sauerstofffreien Lsgg. ergaben keine Abweichung zwischen Dichromat u. Monochromat, u. durch Einleiten von Kohlensäure trat nur eine Verminderung der Jodausscheidung ein, die innerhalb der Fehlergrenze liegt. Nach alledem kann wohl von einer regelmäßigen katalytischen Einw. vor Chromsäure auf Jodwasserstoff und gel. Sauerstoff unter den hier vorliegenden Verhältnissen nicht mehr gesprochen werden.

Im Anhang teilt Vf. an der Hand zahlreicher Verss. Beobachtungen über die Zeitdauer der Jodausscheidung durch stark verd. Chromatlsgg. mit. Es ergab sich, daß die berechnete Menge Thiosulfat bei 5 Minuten Wartezeit erst erreicht wird, wenn an Jodkalium die 8—10-fache Wertmenge der zu zersetzenden Chromsäure zugegen ist. Die mit noch höheren Mengen von Jodkalium erhaltenen Zahlen, sowie die Nachbläuungen sämtlicher Mischungen im Dunkeln beweisen jedoch klar, daß nicht der Endpunkt der Zers. erreicht war, sondern lediglich ein Punkt, an dem sich entgegengesetzte Fehler ausgleichen. Für die Messung geringer Mengen Chromsäure würde es also nicht zweckmäßig sein, die Beendigung der Jodausscheidung durch starke Vermehrung des Jodkaliums herbeizuführen. Viel besser eignet sich dazu die Vergrößerung des Säurezusatzes. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **93**. 312—38. 8/7. [27/4.] Charlottenburg.) POSNER.

E. V. Espenhahn, *Bestimmung des Schwefels in erschöpfter Gasmasse.* Man wäscht 0,4—0,7 g des Oxyds (Fe_2O_3) mit h. W. aus, trocknet, mischt in einen Tiegel mit 4 g Eisenpulver, bedeckt die Mischung damit, erhitzt in einer CO_2-Atmosphäre bis zur Rotglut und erhält 7—10 Minuten dabei. Nach dem Abkühlen führt man die Masse in einen Erlenmeyerkolben über, den man mit 4 Waschflaschen verbindet, von denen die 3 ersten je 150 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. und etwas HCl enthalten, die vierte einige ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlösung. Die Masse überschichtet man mit W. und fügt nach Einleiten von CO_2 50 ccm konz. HCl hinzu. Nach dem Aufhören der Rk., die nicht zu schnell vor sich gehen soll, wird zum Kochen erhitzt und CO_2 etwa 10 Minuten hindurchgeleitet. Der Überschuß an Jod wird zurücktitriert. Die Verwendung des Verf. wird an verschiedenen Beispielen erörtert. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 292—93. 15/3. 1916. [17/11.* 1915].) RÜHLE.

J. Pritzker, *Ein rasches Verfahren zur Bestimmung des Sulfatgehaltes in Wein.* Es wird eine *approximative* Best. des *Sulfatgehaltes im Wein* beschrieben, die auf der Volummessung des gebildeten $BaSO_4$-Nd. beruht, und welche für lebensmittelpolizeiliche Zwecke hinreichend genaue Ergebnisse liefert. Für die quantitative Sulfatbest. wird ein Titrationsverf. vorgeschlagen, das man als *Zentrifugiertitration* bezeichnen kann. Die Herst. der nötigen Zentrifugierröhrchen hat die Firma FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig, Carolinenstr. 13, übernommen. (Chem. Ztg. **40**. 499—501. 7/6. Frauenfeld.) JUNG.

Ed. Justin-Mueller, *Gesamtstickstoff; praktische und genaue Methode zur volumetrischen Bestimmung des Ammoniaks unter Zerstörung der organischen Substan*

in Gegenwart von Quecksilber. Bei der Zerstörung der organischen Substanz in Ggw. von Hg nach KJELDAHL wird ein Teil des NH_3 in Form von Quecksilberammoniakverbb. gebunden und nach dem Verf. von RONCHÈSE nicht mitbestimmt. Die von MAQUENNE u. ROUX vorgeschlagene Zers. der Quecksilberammoniakverbb. durch Natriummonosulfid oder -hypophosphit liefert noch zu niedrige Resultate, während richtige Werte erhalten werden, wenn man, wie Vf. gefunden hat, die erwähnten Hg-Verbb. durch Kaliumarsenit zers. Man bringt in einen 200 ccm-Kolben ein Tröpfchen Hg (etwa 0,1 g), 10 ccm Harn u. 5 ccm konz. H_2SO_4. Bei zuckerhaltigen Harnen wird die H_2SO_4-Menge im Verhältnis von 10% des vorhandenen Zuckergehaltes erhöht. Sobald die Fl. farblos geworden ist, unterbricht man das Erhitzen, läßt erkalten und verd. mit W. auf 50 ccm. Zur Best. des NH_3 versetzt man 5 ccm dieser Fl. (= 1 ccm Harn) mit 10 ccm Arsenitlsg. und 5 Tropfen Phenolphthaleinlsg., neutralisiert mit 10%ig. Natronlauge bis zur schwachen Rosafärbung, läßt den Nd. einige Augenblicke absetzen, filtriert durch ein Faltenfilter von $5^1/_2$ cm Durchmesser, wäscht dreimal mit etwas W. nach u. bestimmt in dem Filtrat das NH_3 nach dem Formolverf. von RONCHÈSE. Zur Herst. der Kaliumarsenitlsg. löst man 5 g As_2O_3 mit Hilfe von 11,20 g KOH oder 200 ccm n. Kalilauge in W. ad 1000 ccm. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **23**. 167—69. Mai-Juni. Versailles. Analyt. Lab. d. Apotheke d. Militär-Krankenhauses.) DÜSTERBEHN.

Georg Incze, *Die Gretesche volumetrische Direktmethode der Phosphorsäurebestimmung in Düngemitteln.* Vf. hat die Methode von GRETE (vgl. LUNGE, Untersuchungsmethoden. 5. Ausg. II. 400) zur titrimetrischen Best. der Phosphorsäure überprüft. Sie steht ihrer Genauigkeit wegen an der Spitze der titrimetrischen Methoden. (Landw. Vers.-Stat. **88**. 433—44. 19/6. Kgl. Ungar. Reichsanstalt und Zentralversuchsstation. Budapest.) SCHÖNFELD.

Ernst Wleck, *Beitrag zur Untersuchung von Goldschwefel. Nachweis und Bestimmung des Calciumsulfats.* In einer Veröffentlichung über die maßanalytische Best. des Antimons hat UTZ (Gummi-Zeitung **29**. 186; C. **1914**. II. 1470) angeführt, daß man eine *Verfälschung von Goldschwefel mit Calciumsulfat* schon durch eine einfache Vorprobe, und zwar dadurch nachweisen könne, daß man die Probe mit Schwefelammonium schüttelt, wobei einwandfreie Präparate sich rasch u. vollständig lösten, während mit Calciumsulfat verfälschter Goldschwefel sofort deutlich einen gelben oder weißen Rückstand hinterlasse. Vf. erhebt hiergegen die Einwendungen, daß 1. der Nachweis von Calciumsulfat im Goldschwefel mit Schwefelammonium an der hohen Löslichkeit des $CaSO_4 + 2H_2O$ in Schwefelammonium bei der meist angegebenen Einwage vom 0,25—1,0 g scheitere, und daß 2. nach den Feststellungen des Vfs. auch Goldschwefelsorten, welche kein Calciumsulfat enthielten, bei Behandlung mit Schwefelammonium einen unl. Rückstand gäben. Für die *Best. des Calciumsulfatgehaltes im Goldschwefel* gibt Vf. das folgende Verfahren an:

2,5 g Goldschwefel werden in einem 200—250 ccm fassenden Becherglase mit d. dest. W. übergossen, gut aufgerührt, absetzen gelassen u. durch ein gewogenes Filter in einen 500 ccm-Kolben filtriert, nochmals mit sd. W. übergossen, filtriert, der Goldschwefel quantitativ auf das Filter gespült und noch nachgewaschen bis ungefähr zur Marke. Nachdem das Filter abgetropft ist, bringt man es in ein Wägegläschen, trocknet bei etwa 80—100° bis zur Gewichtskonstanz und hat so eine Kontrolle. Den Kolben füllt man nach dem Erkalten bis zur Marke auf und bestimmt in 50, 100 oder 250 ccm, d. i. die 0,250, 0,500 oder 1,000 g Goldschwefel entsprechende Lsg., Ca auf bekannte Weise mit Ammoniumoxalat als $CaCO_3$ oder

CaO und rechnet auf $CaSO_4 + 2H_2O$ um, oder man bestimmt die Schwefelsäure in bekannter Weise als $BaSO_4$ und rechnet auf $CaSO_4 + 2H_2O$ um.

Hierzu bemerkt Utz in einer Nachschrift, daß er die Prüfung mit Schwefelammonium ausdrücklich als Vorprobe bezeichnet habe, die für den endgültigen Nachweis selbstverständlich nie genügen könne, da bei dem Vorhandensein von Calciumsulfat im Goldschwefel doch auch die Menge an ersterem für die Beurteilung ausschlaggebend ist. Außerdem wird sich eine Fälschung nur lohnen, wenn dem Goldschwefel größere Mengen von Calciumsulfat zugesetzt werden. Diese haben sich aber nach den Verss. von Utz durch die von ihm angegebene Vorprobe stets qualitativ nachweisen lassen. (Gummi-Zeitung **29**. 479—80. 5/2.) Alexander.

B. Schulze, *Zur Bestimmung des Kalis in Kalisalzen nach der Überchlorsäuremethode.* Bemerkungen zu dem Artikel von Hager u. Kern (Landw. Vers.-Stat. **87**. 365; C. **1916**. I. 386). (Landw. Vers.-Stat. **88**. 397—98. 19/6.) Schönfeld.

Ydrac, *Über den Nachweis der Pikrinsäure durch die Bildung von Kaliumisopurpurat. Anwendung zu ihrer Bestimmung im Harn.* Um den Nachweis der Pikrinsäure durch die Isopurpuratbildung mit Sicherheit führen zu können, ist es notwendig, die Fl. nicht über 60—70° zu erhitzen und nur so viel $^1/_{10}$-n. Natronlauge zuzusetzen, daß Lackmuspapier eben schwach gebläut wird. Der Nachweis von Pikrinsäure gelingt unter diesen Bedingungen bis zu einer Verdünnung von 1 : 40000. Bei stark gelb gefärbtem Harn sinkt die Empfindlichkeitsgrenze auf 1 : 20000. Eiweiß und Gallenfarbstoffe stören die B. von Kaliumisopurpurat unter den obigen Bedingungen nicht. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **23**. 158—60. Mai/Juni.) Düsterbehn.

Peter Pooth, *Farbenreaktionen aromatischer Aldehyde.* (Vgl. E. P. Häuszler Ztschr. f. anal. Ch. **53**. 363. 691; C. **1914** II. 86.) Das Studium der Kondensation der aromatischen Aldehyde mit sulfonierten, aromatischen Aminoverbb. ergab, daß in allen Fällen wohl charakterisierte, deutlich gefärbte Azomethine entstehen, welche zum *Nachweis der Aldehyde* dienen können. Die aus den aromatischen Aldehyden und Sulfanilsäure erhaltenen Färbungen sind weniger deutlich, als die mit Naphthionsäure entstehenden. In den meisten Fällen scheidet sich das Azomethin beim Erkalten direkt krystallinisch aus. Die Rk. wird in folgender Weise angestellt: Man erhitzt 3—4 ccm der 10%ig. wss. Lsg. von sulfanil- oder naphthionsaurem Na in einer Porzellanschale auf dem sd. Wasserbade, setzt eine sd. alkoh. Lsg. des Aldehyds zu, wobei eine hellgelbe bis rote Färbung auftritt, und dampft die Fl. zur Trockne, wobei sich die Farbe gewöhnlich noch etwas vertieft. Vor dem Eindampfen nehme man einige Tropfen heraus, verdünne sie mit etwas W. und versetze die k. Lsg. mit einigen Tropfen verd. H_2SO_4; in vielen Fällen vertieft sich die Färbung, in einigen Fällen schlägt sie in eine ganz andere um. Einige der Reaktionsprodd., vor allem diejenigen aus nitrierten Aldehyden, zeigen eine auffallende Empfindlichkeit gegenüber dem Tageslicht. So färbt sich das aus o-Nitrobenzaldehyd und Sulfanilsäure erhältliche gelbliche Prod. in wenigen Tagen am Licht orangerot. Die Reaktionsprodd. aus substituierten Aldehyden zeigen geringere Beständigkeit. — Es werden die von den einzelnen Aldehyden erzeugten Färbungen beschrieben u. in einer Tabelle zusammengestellt. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **54**. 377—81. 13/7. Freiburg [Schweiz].) Düsterbehn.

Elisabeth Spreckels und **A. Beythien**, *Über die Untersuchung von Kuchen auf die Verwendung von Hefe als Triebmittel.* Durch die Unters. u. Mk., auch b

Schätzung der Zahl der vorhandenen Hefezellen, ist ein völlig sicherer Beweis für die Verwendung von Hefe nicht zu erbringen, da jeder Kuchen, auch ausschließlich mit Backpulver gebackener, Hefezellen enthält, wenn sich auch in vielen Fällen hierdurch ein einigermaßen zutreffendes Urteil wird gewinnen lassen. Die chemische Untersuchung ist für den Nachweis unbedingt erforderlich, der durch die Bestimmung reduzierenden Zuckers und des A., die bei Hefenwrkg. immer entstehen, gelingt. Die B. des letzteren bedarf keines Beweises, die des ersteren findet, wie praktische Verss. der Vff. gezeigt haben, nur bei Hefegebäck in größerer Menge statt, nicht aber bei mit Backpulver hergestelltem Kuchen, da diese meist Alkali im Überschusse enthalten, und auch bei schwach saurer Rk. eine nennenswerte Hydrolyse des Zuckers nicht zu befürchten ist. Zur Best. des Zuckers schüttelt man 25 g der von Einlagen (Rosinen, Mandeln u. a.) befreiten, wenn nötig entfetteten Krume mit lauwarmem W. aus, filtriert und füllt auf 250 ccm (Backpulverkuchen) oder 500 ccm (Hefekuchen) auf. Zur Klärung ist Bleiessig in der Regel entbehrlich, Kieselgur leistet dabei meist gute Dienste. 25 ccm der Lsg. dienen zur Best. des direkt reduzierenden Zuckers; 75 ccm werden im 100 ccm-Kölbchen, zur Vermeidung einer Hydrolyse von Milchzucker, mit 10 ccm 20%ig. Citronensäurelsg. durch 8 Minuten langes Kochen invertiert, aufgefüllt und 25 ccm der Lsg. zur Best. des Gesamtzuckers benutzt. Der Überschuß ist als Saccharose zu berechnen. Bei Ggw. größerer Mengen Milchzuckers muß unter Umständen nach KJELDAHL gearbeitet werden. Aus Verss. schließen Vff., daß Kuchen, der nur Spuren von 0—0,5% reduzierendem Zucker, entsprechend 0—2% des Gesamtzuckers, enthält, ohne Hefe hergestellt worden ist, und daß auch bei Ggw. von 0,5—1% Invertzucker, entsprechend höchstens 10% des Gesamtzuckers, Vorliegen eines Backpulvergebäckes angenommen werden kann. Bei einer weitgehenden Inversion der Saccharose, bis mehr als 20 oder 30% des Gesamtzuckers, kann man auf Verwendung von Hefe schließen. Ein Urteil darüber, ob Preßhefe oder Sauerteig zugesetzt wurde, ist zurzeit nicht abzugeben, doch wird man bei einer Inversion von mehr als 80% des Gesamtzuckers ziemlich sicher Verwendung ersterer annehmen können. — Zur Best. des Alkohols rühren Vff., ohne große Genauigkeit anzustreben, 40—50 g der Krume mit 300—400 ccm W. zu gleichmäßigem Brei an und destillieren 100—125 ccm ab. Von dem Destillat wird nochmals $^1/_3$ abgetrieben und davon ein drittes Destillat in einem 10 ccm-Pyknometer aufgefangen. Nach Best. der D. wird die Jodoformreaktion angestellt. Hiernach erwiesen sich nur mit Backpulver hergestellte Kuchen als völlig alkoholfrei. Bei längere Zeit aufbewahrten Proben kann der A. zum größten Teile oder auch völlig verschwunden sein. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 75—83. 15/7. [4/6.] Dresden. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

J. Tillmans und **H. Mildner**, *Über den Nachweis beginnender Fleischfäulnis.* Durch die Best. von NH_3, Gesamt-N u. formoltitrierbarem N kann man tiefe Zerss. von Fleisch nachweisen, nicht die eben beginnende Fäulnis. Hierzu ist die *Sauerstoffzehrung* geeignet, die ein Maß für die Menge der vorhandenen Aerobier ist. Sie wird wie folgt bestimmt: 50 g gehacktes Fleisch oder Wurst (einschließlich Haut) schüttelt man 1 Stde. mit $1^1/_2$ l destilliertem W. und kühlt darauf in Eiswasser $^1/_2$ Stde. auf 8—10° ab, um das Fett zum Erstarren zu bringen u. die Lsg. filtrierbar zu machen. Man filtriert sofort, indem man stets ein neues Filter nimmt, sobald die Lsg. nur noch tropfenweise filtriert, da dann auch größere Mengen Bakterien im Filterrückstande bleiben könnten. Das Filtrat verteilt man auf mehrere Sauerstoffflaschen u. bringt diese in einen Brutschrank (37° Temp.) Nach 2, 4, 6, 8 u. 10 Stdn. bestimmt man je in 1 Flasche die Sauerstoffzehrung nach WINKLER. Den O-Gehalt berechnet man auf 1 l Fl. Fleisch oder Wurst, deren bei

37° bebrüteter, wss. Auszug nach 4 Stdn. schon allen gel. O verloren hat, befindet sich auf der Stufe beginnender Fäulnis u. ist als verdorben im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes anzusehen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 65—75. 15/7. [27/5.] Frankfurt. Nahrungsmittelunters.-Amt [Vorsteher: TILLMANS] d. Städt. hyg. Univ.-Inst.) RÜHLE.

W. Normann und **E. Hugel**, *Zur Untersuchung von extrahierten Fetten.* Zur Unters. von Extraktionsfetten eignen sich folgende Methoden: Zur Wasserbest. die Dest. mit Xylol nach MARCUSSON. Zur Schmutzbest. der bei der Lsg. des Fettes in Ä. verbleibende Rückstand. Zur Best. des Unverseifbaren die Methode von SPITZ und HÖNIG (Vff. halten es nicht für angebracht, den Gehalt des Fettes an Verseifbarem nach STIEPEL zu bestimmen). Zur Best. des Extraktionsmittels die Wasserdampfdest. Das verseifbare Gesamtfett ergibt sich aus der Differenz der vier vorstehenden Beistst. von 100. (Seifensieder-Ztg. **43**. 456—57. 31/5. Chem. Lab. Ölwerke Germania. Emmerich.) SCHÖNFELD.

René Dhommée, *Bestimmung des Eiweißes im Harn.* (Bull. d. Sciences Pharmacol. **23**. 160—67. Mai-Juni. — C. **1916**. II. 112.) DÜSTERBEHN.

Richard Mareck, *Über den diagnostischen Wert der modifizierten Urochromogenprobe Weiss bei Typhus abdominalis.* Vf. hat die von WEISS angegebene und von SVESTKA modifizierte Urochromogenrk. bei ca. 300 Patienten angewandt und den Ausfall der Rk. mit dem klinischen Verlauf der Krankheit verglichen. Er gelangt zu dem Ergebnis, daß die Urochromogenrk. bei Typhus- und Paratyphusfällen auch dann noch positiv ausfällt, wenn andere diagnostische Untersuchungsmethoden versagen, was besonders bei frisch Geimpften vorkommt. Der negative Ausfall der Rk. spricht mit großer Wahrscheinlichkeit gegen Typhus und Paratyphus. Bei Rezidivverdacht ist die modifizierte Urochromogenrk. oft das einzige Mittel, welches die Diagnose ermöglicht. Vf. hält es für möglich, die Rk. für die Differentialdiagnose zwischen Typhus, Pneumonie und Meningitis zu verwenden. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 883—86. 13/7. K. und K. Epidemiespital. Wadowice.) BORINSKI.

Adolf Edelmann, *Eine portative Eiweißprobe für den Truppenarzt.* Dem Vf. hat sich *Resorcin* als Eiweißreagens im Felde gut bewährt. Er arbeitet in folgender Weise: Es wird eine Messerspitze Resorcin in etwas Brunnenwasser möglichst konz. gelöst, u. einige Kubikzentimeter Harn werden mit dieser Lsg. unterschichtet. An der Berührungsstelle der beiden Fll. entsteht bei Anwesenheit von Eiweiß ein weißer Ring. Oder es wird der Harn tropfenweise in die Resorcinlsg. zugegeben, wobei, falls Eiweiß vorhanden ist, eine intensive Trübung entsteht. Die Probe ist empfindlicher als die Ferrum-Cyankalium- u. Sulfosalicylsäurereaktion. Ihr Ausfall wird durch keinerlei normale wie pathologische Harnbestandteile gestört. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 901. 13/7. Wien. Med. Abt. d. K. K. Wilhelminenspitals.) BORINSKI.

A. Heiduschka und **H. Bauch**, *Über die Erkennung von Klebstoffen auf Briefen.* Man schüttelt mit dem Klebstoff versehene Stückchen Papier von etwa 0,5 qcm Größe mit etwa 1 ccm lauwarmem W. und prüft die erkaltete Lsg. mit Bleiessig (Pflanzengummind.), Jodjodkaliumlsg. (Stärkekleister blaue, die meisten Handelsdextrine weinrote Färbung) und Tanninlsg. (Leimnd.). (Ztschr. f. öffentl. Ch. **22**. 193. 15/7. [28/6.] Würzburg. Lab. f. angew. Ch. d. Kgl. Univ.) RÜHLE.

Richard Kissling, *Zur Bestimmung des Nicotingehaltes des Tabakes.* (Vgl. Vf., Chem.-Ztg. **39**. 873; C. **1916**. I. 676.) Vf. bespricht die Arbeit von BAGGES-

GAARD RASMUSSEN (Ztschr. f. anal. Ch. **55**. 81; C. **1916**. I. 1201) insbesondere auch hinsichtlich der darin enthaltenen Kritik an des Vfs. Verf. Danach neigt Vf. zu der Annahme, daß das von BAGGESGAARD RASMUSSEN abgeänderte CHAPINsche Verf., das sogen. Kieselwolframsäureverf. dem Verfahren des Vfs. vorzuziehen sei. (Chem.-Ztg. **40**. 594—95. 12/7.) RÜHLE.

Technische Chemie.

Die chemische Industrie Indiens *und der Krieg.* Zusammenfassender Bericht unter besonderer Berücksichtigung der am Handelsverkehr nach Indien beteiligten deutschen Kreise. (Chem.-Ztg. **40**. 593—94. 12/7.) RÜHLE.

H. Noll, *Beitrag zur Differenzierung der Magnesiahärte im Wasser unter besonderer Berücksichtigung der endlaugenhaltigen Flußwässer.* Bei Flüssen, welche Kaliendlaugen aufnehmen, sind zweierlei Magnesiumverbb. ihrer Herkunft nach zu unterscheiden: Die mit den Endlaugen abgeleiteten und die natürlich im Flußwasser vorkommenden. Ihre Differenzierung ist für die Beantwortung vieler Fragen hygienischer und technischer Natur wichtig. Die beiden gebräuchlichsten Methoden für diesen Zweck sind von NOLL (Ztschr. f. anal. Ch. **18**. 439) und PRECHT (Chem.-Ztg. **36**. 997) angegeben worden. Sie unterscheiden sich dadurch, daß nach der von NOLL angegebenen Methode die Wasserproben auf ein Viertel ihres Volumens eingekocht werden und in der Restflüssigkeit, nachdem die Carbonate abfiltriert worden sind, Kalk und Magnesia bestimmt werden. Das so gefundene Mg kann aus $MgCl_2$ oder $MgSO_4$ oder aus beiden bestehen und stellt die gesamte Nichtcarbonathärte des Mg dar. Nach der PRECHTschen Methode wird das W. zur Trockne gedampft und der Rückstand $^1/_2$ Stde. bei 110° getrocknet. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit 96%ig. A. ausgezogen, wobei $CaCl_2$ und $MgCl_2$ in Lsg. gehen. — Vf. unterwirft die beiden Methoden einer kritischen experimentellen Unters. u. gelangt zu dem Ergebnis, daß die PRECHTsche Methode im allgemeinen für die Differenzierung der Magnesiahärte im W. nicht empfehlenswert ist. Sie kann nur zur Best. des $MgCl_2$ dienen. Die Werte für $MgCl_2$ fallen bei Anwesenheit von $CaCl_2$ unrichtig aus, da dieses, je nach dem Gehalte des W. an $MgCO_3$, ganz oder teilweise als $MgCl_2$ mitgefunden wird. Bei chlorcalciumfreien Wässern kann die Methode zur Anwendung kommen, doch lassen sich aus den Chlormagnesiumbefunden keine Rückschlüsse auf den Gehalt an $MgSO_4$ ziehen. — Die Methode von NOLL ist für die Differenzierung der Mg-Härte brauchbar, weil sie die gesamte Nichtcarbonathärte zu bestimmen gestattet und die im W. vorhandenen Gleichgewichtszustände am besten zum Ausdruck bringt. Durch Kombination der beiden Methoden kann der Magnesiumchloridgehalt eines W. richtig gefunden und auch gleichzeitig das $MgSO_4$ bestimmt werden. Beim Vergleich der nach beiden Verff. erhaltenen Befunde zeigt ein Überschuß nach NOLL das Vorhandensein von $MgSO_4$ und die Abwesenheit von $CaCl_2$ an. Ein Überschuß nach PRECHT deutet auf das Vorhandensein von $CaCl_2$ u. die Abwesenheit von $MgSO_4$. Die Differenzierung der Magnesiahärte steht mit der Ionentheorie nicht im Widerspruch. (Gesundheitsingenieur **39**. 317—26. 15/6. Hamburg. Staatl. Hygien. Inst.) BORINSKI.

A. Granger, *Über Sondergläser und ihre Bestandteile.* Vf. bespricht zusammenfassend die Sondergläser mit Gehalt an Ba, Zn, Mg, Al, B_2O_3, P_2O_5, Sb, As u. Pb, ihre Zus. und Eigenschaften. (Moniteur scient. [5] **5**. 274—85. Dezember 1915.) RÜHLE.

Theodor Methner, *Trocknung von Abfallhefe nach vorheriger Beimischung von feuchtigkeitsaufsaugenden Stoffen.* Es gelingt leicht, *Hefe* schnell zu *trocknen*, wenn

man ihr Holzmehl, Spreumehl oder Maiskolbenmehl beimischt. (Chem.-Ztg. **40**. 572. 1/7.) JUNG.

Wilhelm Siegmund, *Die katalytische Fetthärtung.* Vortrag in der Plenarversammlung des Vereins Österreichischer Chemiker. (Österr. Chem.-Ztg. **19**. 88 bis 92. 15/5. [4/3.] Wien.) SCHÖNFELD.

F. H. van Leent, *Gehärtete Fette.* Nach einer eingehenden Besprechung der Technologie der Fetthärtung und der chemischen Eigenschaften der gehärteten Fette berichtet Vf. über eigene Beobachtungen. Vf. hat die von der Firma ANTON JURGENS, Oss, zur Herst. von Hartfetten verwendeten Ausgangsmaterialien (*Cottonöl*, *Leinöl*, *Waltran*), gehärtetes Cottonöl, das *Linolit* (aus Leinöl), das *Talgol* und *Candelit* (aus Tran), sowie gehärtetes Cottonöl der Firma VAN DEN BERGH, Rotterdam, eingehend untersucht. Die Eigenschaften der zur Härtung verwendeten Prodd. sind in der Tabelle I. zusammengestellt:

Tabelle I.

	$D.^{15}$	ZEISSsches Refr. 25°	SZ.	VZ.	JZ.	SZ. der ungesättigten Säuren	F. des Sterinacetats, vierte Krystallisation	Hexabromidprobe	HALPHENsche Rk.
Leinöl	0,932	81	2,1	187,3	176,5	197,8	130,2°	F. der Bromide 182—183°	0
Cottonöl	0,925	68,3	0,4	189,4	104,5	138,9	117,6°	0	positiv
Waltran	0,926	68,6	8,5	191,7	122,9	155,1	114,4°	zers. sich bei 200—250°, ohne zu schm.	0

Die Eigenschaften der gehärteten Fette sind in der Tabelle II. wiedergegeben:

Tabelle II.

	F. °	E. °	ZEISSsches Refr. 40°	$D.^{100}$	SZ.	VZ.	JZ.	HALPHENsche Rk.	Fettsäuren E. °	Fettsäuren JZ. (innere)	Fettsäuren Mol.-Gew.
Gehärtetes Cottonöl, v. d. BERGH	50,2	41,3	47,7	0,8586	0,8	189,9	44,3	negativ	46,3	87,2	279,3
Gehärtetes Cottonöl, JURGENS, unraffiniert	50,0	42,8	—	—	1,4	192,1	—	„	47,2	—	—
Gehärtetes Cottonöl, JURGENS, raffiniert	51,4	44,1	47,2	0,8573	1,1	191,0	40,0	„	48,7	85,9	280,9
Talgol	42,9	34,0	49,5	0,8590	6,4	193,4	60,5	—	36,4	101,7	280,0
Candelit	50,7	43,9	44,0	0,8544	11,1	191,3	25,3	—	46,7	74,0	279,5
Linolit	49,0	36,1	53,5	0,8606	10,3	186,8	74,9	—	47,2	119,2	287,6

Die Sterine scheinen bei der Härtung angegriffen zu werden. Der F. des aus gehärtetem Cottonöl nach der dritten Krystallisation erhaltenen Sterinacetats (?) betrug 111—115° (unscharf). Bei Candelit und Linolit wurde so wenig Sterinacetat erhalten, daß der F. nicht mehr bestimmt werden konnte. Talgol lieferte ein Prod. vom F. 113,6°; es bestand wahrscheinlich zum größten Teil aus Cholesterinacetat. — Farbenreaktion von TORTELLI und JAFFÉ (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **28**. 129;

Chem.-Ztg. **39**. 14; C. **1915**. I. 336): *Leinöl* liefert eine gelbbraune Färbung mit grünem Stich, wird mit der Zeit mehr grün. *Cottonöl*: gelbbraun. *Waltran*: anfänglich gelbbraun, später intensiv grün. 9 Teile Leinöl + 1 Teil Waltran: zuerst gelbbraun, dann gelbgrün. *Fischtran*: dunkelbraun, wird nicht grün. *Talgol*: grün, später dunkel blaugrün. *Candelit*: grün, später dunkelgrün. *Gehärtetes Cottonöl*: gelb mit grünem Stich. *Linolit*: gelb mit grüner Nuance, die mit der Zeit an Intensität zunimmt. *Rindsfett:* gelb mit grüner Nuance, mit der Zeit stärker gelb. Die gehärteten Fette enthalten viele Bestandteile, die aus der Acetonlsg. (vgl. KLIMONT, MEYER, Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 645; C. **1915**. I. 226) krystallisieren. Folgende Resultate wurden erhalten: Gehärtetes Cottonöl. 1. VAN DEN BERGH: Auskrystallisiert sind 55,8%, F. 53,2°; 2. JURGENS: 57,3%, F. 56,2°. Talgol: auskrystallisiert sind 32,8%, F. 49,5°. Candelit: 64%, F. 53,5°. Linolit: 29,8%, F. 55,4°. Rinderfett: 29,8, bezw. 32,4%, F. 55,4, bezw. 55°. Schweineschmalz: 25%. F. 54,5°. — Krystallisation. Bei der Krystallisation von je 40 Tropfen der geschmolzenen Hartfette in 10 ccm Ä. erhielt Vf. folgende Resultate: Die Krystalle aus gehärtetem Cottonöl nehmen bezüglich ihres Aussehens eine Mittelstellung ein zwischen den Krystallen aus Rinderfett u. aus Butter (vgl. Abbildungen im Original). Talgol liefert sehrfeine Krystalle, Candelit noch feinere. Linolit liefert stark ineinandergewachsene Konglomerate. An die aus Schweineschmalz erhaltenen Krystalle erinnern sie nicht, wohl aber an die aus Rinderfett. — *Zur Best. des Ni in gehärteten Fetten* empfiehlt Vf. folgende Methode: 50 g Fett werden einige Stdn. mit 30 ccm HCl (1,12) auf dem Wasserbade erwärmt; Verdünnen und Filtrieren; Eindampfen auf 3 ccm, Zusatz einiger ccm konz. H_2SO_4, Eindampfen, Abrauchen der H_2SO_4, Glühen; Lösen der Asche in einigen Tropfen verd. HCl, Nachw. von Ni mit Dimethylglyoxim. Wägbare Mengen Ni-Dimethylglyoximnd. erhielt Vf. nur bei unraffiniertem, gehärtetem Cottonöl und bei Linolit. Das Ni muß deshalb *colorimetrisch* bestimmt werden. Gehärtetes Cottonöl VAN DEN BERGH enthielt 0,045 mg Ni pro kg; raffiniertes gehärtetes Cottonöl von JURGENS enthielt überhaupt kein Ni. Talgol enthielt 3 mg, Candelit 1 mg, Linolit 4 mg Ni im kg Fett. — Talgol wurde auf die Ggw. von *Arachinsäure* untersucht. Die Methode von KREIS und ROTH lieferte kein Resultat; es wurde deshalb von der geringen Löslichkeit des arachinsauen K in A. Gebrauch gemacht. Arachinsäure ist im Talgol enthalten. Aus der Unters. von Talgol und Candelit folgt, daß aus der *Clupanodonsäure* bei der Härtung keine reine Stearinsäure entsteht. Zum Schluß berichtet Vf. über einige Härtungsverss. unter Anwendung von Platinschwarz, Ni und Ni-Oxyd als Katalysator, die als Vorlesungsverss. dienen können. (Chemisch Weekblad **13**. 712—55. 22/6.; Pharmaceutisch Weekblad **53**. 725—69. 24/6. Holl. Chem. Verein. VII. Kongreß der Nahrungsmittelchemiker.) SCHÖNFELD.

Kurt Brauer, *Über das Wasserbindungsvermögen von gehärteten Fetten und den Wassergehalt daraus hergestellter Margarine.* Vf. hat durch Laboratoriumsverss. und durch in größerem Maßstabe in einer Fabrik durchgeführte Verss. nachgewiesen, daß gehärtete Fette ein ganz erheblich höheres Wasserbindungsvermögen besitzen als nicht gehärtete Fette, und daß darauf auch der höhere Wassergehalt von mit gehärteten Fetten zubereiteter Margarine beruht. Es wurden unter völlig gleichen Bedingungen 3 Proben Margarine 1. aus gehärtetem Tran und fl. Leinöl, 2. aus gehärtetem Leinöl u. fl. Leinöl u. 3. aus Talg und fl. Leinöl hergestellt. Nach dem Kneten und Riffeln wurden die 3 Proben so lange auf dem Knetteller behandelt, bis der Wassergehalt nicht mehr abnahm, dann noch durch die Mischmaschine geschickt und die nun fertigen Margarinen analysiert. Es betrug der Wassergehalt (%) bei 1. 25,67, bei 2. 18,33 und bei 3. 11,75. Die einschlägigen Verhältnisse, insbesondere die Beurteilung solcher Verhältnisse wird eingehend

erörtert. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **22**. 209—16. 30/7. [18/7.] Kassel. Öffentl. chem. Lab. vorm. Dr. WACKENRODER.) RÜHLE.

Walther Schrauth, *Die zweckmäßige Verwertung des Rohwollfettes in der Seifenindustrie.* Zwecks Trennung der Fettsäuren von den Alkoholen des Wollfettes empfiehlt Vf. folgende zwei Verff.: 1. Trennung der Fettsäuren, bezw. deren Seifen von den Alkoholen durch Extraktion mit einem in W. unl. Extraktionsmittel. Da aber die aus Wollfett erhältlichen Seifen, namentlich die der Ölsäure, ebenfalls in den in Frage kommenden Lösungsmitteln (Bzn., CCl_4 usw.) l. sind, so müssen vor der Extraktion die dem verseiften Wollfett beigemischten ungesättigten Fettsäuren entfernt oder durch Reduktion in gesättigte Fettsäuren übergeführt werden, deren Seifen in den erwähnten Solvenzien unl. sind. Das zweite Verf. beruht auf der Überführung der ungesättigten Fettsäuren durch Schmelzen mit Ätzalkalien in gesättigte SS. (VARRENTRAPPsche Rk.). (Seifensieder-Ztg. **43**. 437 bis 438. 24/5. Berlin.) SCHÖNFELD.

Rudolf Ditmar, *Vulkanisationsbeschleuniger (Katalysatoren).* Vf. bespricht den Einfluß, den Katalysatoren, die sogen. Beschleuniger auf *den Vulkanisationsvorgang* ausüben. Seine Ausführungen faßt er folgendermaßen zusammen: In der Praxis wird man jene Beschleuniger vorziehen, welche feste Körper vorstellen und sich leicht den Mischungen einverleiben lassen. Fll. sind weniger angebracht. Die Wrkg. eines guten Katalysators gibt sich sofort auf der Walze zu erkennen. Negative Katalysatoren haben für die Gummiindustrie keinen praktischen Wert, weil man die Vulkanisation immer nur beschleunigen, niemals aber verzögern will. Die Größe der Wrkg. ist abhängig: 1. von der Kautschuksorte, 2. von der chemischen Beschaffenheit der Zusätze, 3. von der Menge der Zusätze, 4. von der chemischen Zus. der Katalysatoren, 5. von der Menge des angewandten Katalysators, 6. von der Ggw. anderer Katalysatoren. Ob ein Körper katalytische Wrkg. ausübt oder nicht, läßt sich zurzeit noch durch kein Gesetz bestimmen. Die Feststellung geschieht rein empirisch. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen kann man die Vulkanisationsbeschleuniger folgendermaßen einteilen: 1. Anorganische Beschleuniger: Bleiglätte, Magnesia usta, Eisenoxyd, Manganoxyd, rotes Kupferoxyd, Alkali, Ammoniumborat, Natriumamid usw. — 2. Organische Beschleuniger: Piperidin, Methylpiperidin, Tetramethylendiamin, β,β-Dimethyl-δ-methyltrimethylenimin, Aldehydammoniak, γ-Phenylendiamin, Benzylamin, Chinosol, Anthrachinon, Schwefeloxychinolin, Chinolinsulfat usw. — 3. Strahlen: Ultraviolette Strahlen. (Gummi-Zeitung **29**. 425—26. 22/1.) ALEXANDER.

Eugen Seel und **Albert Sander**, *Über die Veränderungen von Gespinstfasern mit Alkalien und Säuren und deren Folgen für die Textilindustrie.* Im Anschluß an frühere Arbeiten (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 188; C. **1916**. I. 1282) haben Vff. die Veränderungen der Wollfaser durch die in der Färberei gebräuchlichen Chemikalien mikroskopisch verfolgt und diese Unterss. auch auf Baumwolle und Leinen ausgedehnt. Über die dabei erhaltenen Ergebnisse wird an Hand von Mikrophotographien berichtet, worüber das Original eingesehen werden muß. Es hat sich gezeigt, daß die Unters. u. Mk. bei starken Vergrößerungen, besonders für die Verarbeitung der Wolle, wertvoll ist, da sie Veränderungen des Gefüges der Wollfaser bei starker Inanspruchnahme der Faser beim Ausfärben deutlich hervortreten läßt, was bei Baumwolle u. Leinen nicht der Fall ist. Die mechanische Prüfung der Textilwaren auf Tragechtheit gibt nicht immer ein einwandfreies Urteil. In solchen Fällen kann die mikroskopische und mikrochemische Unters., wie die von

v. ALLWÖRDEN angegebene (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 77; C. **1916**. I. 953) wertvolle Aufschlüsse geben. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 261—65. 11/7. [27/4.] Stuttgart.) RÜHLE.

A. Herzog, *Zur Kenntnis der Lichtbrechung einiger tierischer Wollen und Haare.* Aus den in einer Tabelle zusammengestellten Versuchsergebnissen geht hervor, daß die *tierischen Wollen* und *Haare* hinsichtlich ihres *Lichtbrechungsvermögens* nur unwesentliche Unterschiede zeigen. Die beiden in der Längsansicht der tierischen Wollen u. Haare zur Wrkg. kommenden Hauptlichtbrechungsexponenten weichen nur wenig voneinander ab. Dementsprechend ist auch die spezifische Doppelbrechung, als deren Maß die Differenz der Hauptlichtbrechungsexponenten gilt, nur gering (0,007—0,009). Mit anderen Fasern verglichen, läßt sich feststellen, daß die tierischen Wollen und Haare annähernd mit der aus Acetylcellulose bestehenden Kunstseide übereinstimmen. Allerdings ist im letzteren Falle das Vorzeichen der spezifischen Doppelbrechung negativ. Die mittlere Lichtbrechung der tierischen Wollen und Haare ist absolut genommen beträchtlich (1,549—1,553). Nur echte Seide, Flachs u. Baumwolle zeigen noch höhere mittlere Lichtbrechung; künstliche Fasern sind viel schwächer lichtbrechend. (Chem.-Ztg. **40**. 528. 17/6. Sorau [N.-L.].) JUNG.

B. Haas, *Teilweiser Ersatz von schwefelsaurer Tonerde durch Natriumbisulfat beim Leimen von Papier.* Der Ersparnis halber schlägt der Vf. vor, das von Fall zu Fall erforderliche *Natriumbisulfat* aus reinem, neutralem Natriumsulfat u. reiner H_2SO_4 in eigenem Betrieb herzustellen. Eine weitere Ersparnis wird erzielt, wenn vor Einführung der Leimmilch zumindest so viel Aluminiumsulfat- oder Natriumbisulfatlsg. dem Stoffbrei zugeführt wird, daß dieser schwach saure Rk. zeigt. (Chem.-Ztg. **40**. 571—72. 1/7.) JUNG.

Allan Smith, *Holzpülpe.* Zusammenfassende Besprechung der verschiedenen Verff. zur Herst. von Holzpülpe auf rein mechanischem und auf mechanisch-chemischem Wege. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 281—85. 15/3. 1916. [17/11.* 1915].) RÜHLE.

H. Rowley, *Die Verwertung von Xanthorrhoea und Makrozamia in Westaustralien.* Vf. bespricht kurz die Möglichkeit der Verarbeitung im großen beider Bäume, des ersteren im besonderen auf A., wegen seines im Innern bis 15% betragenden Gehaltes an Zucker, des letzteren auf Stärke, von der bei größeren Bäumen bis 40% ihres Gewichtes gewonnen wurden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 290—92. 15/3. 1916. [17/11.* 1915].) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8i. Nr. 293724 vom 27/10. 1915. [25/8. 1916].

Joseph Faust, Cöln a. Rh., *Vorrichtung zur Herstellung von Chlorwasser*, gekennzeichnet durch eine an der Innenseite schwingende Platten tragende Trommel, in der eine mit Schaufeln besetzte Mischtrommel rotiert. Durch die schwingenden Platten werden die aufgestiegenen Gasblasen zerdrückt.

Kl. 8i. Nr. 293751 vom 16/6. 1914. [19/8. 1916].

(Die Priorität der ungar. Anm. vom 24/1. 1914 ist beansprucht.)

Endre Mészáros, Budapest, *Verfahren zur Erzeugung von lederersetzenden Stoffen* durch Anquellen u. Imprägnieren von verfilzbaren losen oder verarbeiteten

tierischen Gespinstfasern und nachfolgende Pressung. Es werden die Fasern in nahezu siedender, verd. Schwefelsäure o. dgl. u. danach in einem nahezu siedenden Gemisch von Leim, Harz, venetianischem Terpentin u. Bleiglanz behandelt, dessen D. dem der Gespinstfasern gleich ist.

Kl. 12g. Nr. 293848 vom 13/11. 1913. [26/8. 1916].

Hans Karplus, Berlin, *Verfahren zur Herstellung kolloidaler Lösungen in mit Wasser nicht mischbaren organischen Substanzen*, dadurch gekennzeichnet, daß man in die wss. Lsg. eines irreversiblen Kolloids, das mit einem Schutzkolloid versehen sein kann, einen amorphen Nd. einer organischen Verb., welche in der als Dispersionsmittel gewählten organischen Substanz l., quellbar oder fein verteilbar ist, bringt, bezw. in der Lsg. entstehen läßt, und daß man hierauf den Nd., der das Kolloid enthält, von der Fl. abtrennt, das W. entfernt u. schließlich den Nd. mit den organischen Substanzen vermischt. Kolloidale Lsgg. von chemischen Elementen, wie z. B. S, Se, Te, Ag, Hg, Bi, Os, oder von anorganischen Verbb., wie z. B. Kalomel, Quecksilberoxyd u. dgl. in pflanzlichen oder tierischen Fetten, Ölen oder in Wachsarten, ferner in Vaseline, Paraffin, Lanolin usw. sind für pharmazeutische Zwecke verwendbar. Kolloidale Lsgg. von Graphit in Schmieröl, konsistenten Schmierfetten usw. sollen als Schmiermittel Anwendung finden. Kolloidale Lsgg. von Metallen (z. B. Ni, Pt, Pd usw.) oder Metalloxyden (z. B. NiO) sollen als Katalysatoren, z. B. bei Fetthärtungsprozessen, Anwendung finden. Kolloidale Lsgg. von Berlinerblau, Chromgelb u. anderen Mineralfarben in Leinöl, Firnis usw. sollen als Ölfarben von hervorragender Deckkraft verwendet werden, welche außerdem vor den durch einfaches Verreiben der trockenen Farbstoffe mit Ölen erhaltenen Farben den Vorzug besitzen, gar nicht oder nur ungemein langsam durch Entmischung den festen Farbstoff abzuscheiden.

Kl. 12i. Nr. 293786 vom 12/7. 1914. [24/8. 1916].

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von festen, aktiven Sauerstoff enthaltenden, hochprozentigen Verbindungen durch Einwirkenlassen von Wasserstoffsuperoxyd oder dessen Verbindungen auf Natriumpyrophosphat, bezw. auf Pyrophosphorsäure oder ihre sauren Salze.* Es wurde gefunden, daß man einerseits feste, trockene Prodd. mit höherem Sauerstoffgehalt gewinnen kann, als es nach den bekannten Verff. der Fall ist, u. andererseits quantitative, bezw. fast quantitative Sauerstoffausbeuten erzielt, wenn man auf 1 Mol. $Na_4P_2O_7$ nur rund 3 Mol. H_2O_2 verwendet u. bei Tempp. unterhalb des Kp. des Wasserstoffsuperoxyds, gegebenenfalls im Vakuum, möglichst rasch zur Trockne eindampft.

Kl. 12o. Nr. 293787 vom 8/3. 1913. [23/8. 1916].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten.* Es wurde gefunden, daß man *Kohlenwasserstoffe* fl. oder leicht zu verflüssigender Natur, und von Kohlenwasserstoffen abgeleitete Verbb., namentlich Sauerstoffderivate, aufbauen kann, wenn man die Oxyde des Kohlenstoffs mit *Wasserstoff* oder wasserstoffreichen Verbb., wie z. B. *Methan*, oder mit Gemischen beider untereinander oder mit anderen Gasen in Ggw. von Katalysatoren unter höheren Drucken, u. zwar zweckmäßig von vielen Atmosphären, behandelt. Je nach der Natur des Katalysators und den Arbeitsbedingungen können sehr verschiedene Stoffe, bezw. Gemische solcher entstehen, z. B. fl. KW-stoffe gesättigter und ungesättigter Natur, *Alkohole*, *Aldehyde* (z. B. *Formaldehyd*), *Ketone* (z. B. *Aceton*), *Säuren* (z. B. *Essigsäure*) usw. Für die Erzielung insbesondere größerer Mengen fl. Verbb. kann es vorteilhaft

sein, solche Gasgemische zu verwenden, in welchen der Wasserstoffgehalt verhältnismäßig zurücktritt. Als Katalysatoren kann man die verschiedenartigsten Elemente und Verbb. verwenden, z. B. Cer, Chrom, Kobalt, Mangan, Molybdän, Osmium, Palladium, Titan, Zink, bezw. Oxyde oder sonstige Verbb. derselben. Man kann auch Gemische anwenden u. dem Katalysator andere, z. B. vorteilhaft basischere Stoffe, wie Alkalihydroxyd, beigeben. Verwendet man *Kohlensäure* statt *Kohlenoxyd*, so treten im allgemeinen die höheren, bezw. fl. Kohlenwasserstoffe zurück.

Kl. 12p. Nr. 293163 vom 12/2. 1915. [15/7. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Barbitursäure.* Es werden unsymmetrisch disubstituierte Malonsäuren der allgemeinen Formel $(R_1)(R_2)C(CO_2H)_2$ (worin R_1 einen Alkyl- oder Aralkylrest, R_2 ein alicyclisches Radikal oder eine sekundäre Alkylgruppe vom Typus des Isopropyls bedeutet) oder ihre Derivate nach den für die Darst. der Barbitursäure und ihrer am Kohlenstoff alkylierten Derivate üblichen Methoden in Barbitursäuren übergeführt. Eine Abänderung dieses Verf. besteht darin, daß man durch Alkyl- oder Aralkylreste, bezw. durch ein alicyclisches Radikal oder eine sekundäre Alkylgruppe vom Typus des Isopropyls monosubstituierte Malonsäuren oder deren Derivate nach den üblichen Methoden in Barbitursäuren überführt u. in die auf diese Weise oder durch Monoalkylierung der Barbitursäure gewonnenen monosubstituierten Barbitursäuren oder in zur Herst. dieser SS. geeignete Zwischenprodd. durch weitere Alkylierung das zweite Radikal der oben gekennzeichneten Art einführt und gegebenenfalls die Zwischenprodd. in die Barbitursäuren überführt. Den Prodd. kommt bei geringer Giftigkeit große hypnotische Wirksamkeit zu. — Der aus *Cyclohexylcyanessigester* dargestellte *Cyclohexyläthylcyanessigester*, $Kp._{15}$ 155°, liefert mit Natriumäthylat und Guanidinnitrat die *5-Cyclohexyläthyl-2,4-diiminobarbitursäure*, aus der durch Kochen mit 40%ig. Schwefelsäure die *5-Cyclohexyläthylbarbitursäure* (Krystalle aus verd. A., F. 197°) gewonnen wird. — Aus *Isopropyläthylcyanessigsäureäthylester* erhält man *Isopropyläthylbarbitursäure*, farblose Nadeln (aus h. W.), F. 203°. — Die aus *CC-Cyclohexylbenzylcyanessigester*, $Kp._{16}$ 215—220°, und Guanidinnitrat über die Iminoverb. dargestellte *CC-Cyclohexylbenzylbarbitursäure* schm. bei 265°. — Der durch Einw. von Benzylbromid auf Natriumisopropylcyanessigester als farbloses Öl, $Kp._{12}$ 165°, erhaltene *CC-Isopropylbenzylcyanessigester* gibt über die Iminoverb. *CC-Isopropylbenzylbarbitursäure*, farblose Nadeln (aus A.), F. 230°. — Aus *CC-Äthyldiäthylcarbincyanessigester*, $Kp._{15}$ 130°, erhält man beim Erhitzen mit Natrium und Guanidinnitrat in A. die *Äthyldiäthylcarbinbarbitursäure*, Krystalle (aus verd. A.), F. 162°; dieselbe Verb. wird erhalten durch Kondensation von *Diäthylcarbinmalonsäurediäthylester* mit Harnstoff u. Äthylierung der so entstehenden *Diäthylcarbinbarbitursäure* vom F. 198°. Durch Kondensation von *CC-Äthylmethylpropylcarbincyanessigester* mit Guanidin usw. wird die *CC-Äthylmethylpropylcarbinbarbitursäure*,

$$\begin{array}{l} NH\cdot CO\cdot C(C_2H_5)\cdot CH<\begin{array}{l}CH_3\\C_3H_7\end{array} \\ \;\;|\qquad\qquad\;\;|\qquad\qquad\quad \\ CO\cdot NH\cdot CO \end{array}$$

erhalten, farblose Nadeln (aus h. W.), F. 130°.

Kl. 12p. Nr. 293287 vom 12/5. 1915. [31/7. 1916].

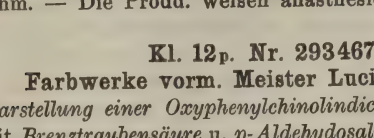
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Alkylestern der 1-Aryl-4-diäthylaminoäthyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure*, darin bestehend, daß man die 1-Aryl-5-pyrazolon-3-carbonsäureester, zweckmäßig in Form ihrer Alkalisalze, mit Halogenäthyldiäthylamin umsetzt. — Die aus *1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureäthylester* durch Auflösen in Natriumäthylatlsg. u. Fällen mit Ä. dargestellte Natriumverb. gibt mit Chloräthyldiäthylamin die nebensteh.

$C_6H_5 \cdot N \cdot N : C \cdot CO_2C_2H_5$
$CO — CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$

Base, deren Chlorhydrat bei 171° schm. — Der aus Oxalessigester und m-Tolylhydrazin dargestellte *1-m-Tolyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureäthylester* (F. unscharf bei 180°) liefert mit Chloräthyldiäthylamin eine Base, deren Chlorhydrat nach der Reinigung aus Essigester-A. unscharf bei 125° schm. — Die Prodd. weisen anästhesierende Wirkungen auf.

Kl. 12p. Nr. 293467 vom 20/2. 1914. [7/8. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung einer Oxyphenylchinolindicarbonsäure*, darin bestehend, daß man *Anilin* mit *Brenztraubensäure* u. *p-Aldehydosalicylsäure*, OH : CHO : COOH = 1 : 4 : 2, bezw. *Isatinsäure* mit *Acetosalicylsäure*, OH : $COCH_3$: COOH = 1 : 4 : 2, kondensiert. — Die erhaltene *2,4'-Oxyphenylchinolin-4,3-dicarbonsäure* (s. nebenst. Formel) bildet ein gelbliches, bei 283—284° unter Zers. schm. Pulver, wl. in A., Methylalkohol u. Essigester; unl. in W., Lg.; ll. in Alkalien und Bicarbonat; die alkoh. Lsg. wird durch Eisenchlorid tief braunrot gefärbt. Die Verb. wirkt antineuralgisch und antipyretisch, sowie harnsäuretreibend, ohne daß der Harn ausgeschiedene Urate enthält. Die Lsgg. der Alkalisalze schmecken süß.



Kl. 12q. Nr. 293640 vom 14/8. 1913. [17/8. 1916].

Deutsch-Koloniale Gerb- & Farbstoff-Gesellschaft m. b. H., Karlsruhe, *Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus 1- oder 2-Aminonaphthalinmonosulfosäuren und Formaldehyd*, darin bestehend, daß man 1 Mol. *Formaldehyd* oder die entsprechende Menge eines formaldehydabspaltenden Stoffes auf 2 Mol. einer heteronuclearen *1-* oder *2-Aminonaphthalinmonosulfosäure* oder deren Salze in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. einwirken läßt. — *1-Aminonaphthalin-6-sulfosäure* gibt ein in W. ll. Prod., dessen verd. Lsg. sich mit Eisenchlorid blau färbt. Die *1-Aminonaphthalin-7-monosulfosäure* gibt ein hellgraues, in W. ll. amorphes Kondensationsprod., in dessen Lsg. Eisenchlorid ebenfalls eine blaue Färbung erzeugt. Das Kondensationsprod. aus der *1-Aminonaphthalin-8-monosulfosäure* fällt schon beim stärkeren Ansäuern mit Essigsäure als grauweißer, gallertiger Nd. aus, in k. W. wl., in h. ll. ist; die Lsg. gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig violette Färbung. Das Kondensationsprod. aus der *2-Aminonaphthalin-5-monosulfosäure* fällt mit starker Salzsäure als grünlich gefärbter, gallertiger Nd., in W. ll.; auf Zusatz von Eisenchlorid zur wss. Lsg. tritt sofort eine weiße Trübung ein. — Das Kondensationsprod. aus *2-Aminonaphthalin-6-sulfosäure* ist in k. W. wl., in h. W. leichter l., bei Zugabe von Natriumacetat sll.; in der wss. Lsg. erzeugt Eisenchlorid eine hellbraune Ausfällung. — Auch die *2-Aminonaphthalin-7-monosulfosäure* gibt ein gallertiges, grünlich gefärbtes, in h. W. l. Kondensationsprod., in dessen Lsg. Eisenchlorid eine leichte hellbraune Trübung hervorbringt. Das Kondensationsprod. aus der *2-Aminonaphthalin-8-monosulfosäure* fällt zum Teil nach beendigter Rk. als hellbrauner, amorpher Nd. aus, der Rest kann durch Chlornatrium abgeschieden werden; das Prod. ist in k. W. l.; eine klare Lsg. der S. wird durch Eisenchlorid nicht verändert. — Das Kondensationsprod. aus *1-Aminonaphthalin-5-monosulfosäure* ist ein fast weißer, amorpher Nd., in W. ll., fällbar durch starke Salzsäure; die wss. Lsg. gibt mit Eisenchlorid eine bräunlich violette Färbung.

Kl. 12q. Nr. 293693 vom 1/10. 1913. [14/8. 1916.]
(Zus.-Pat. zu Nr. 293042; C. 1916. II. 290.)

Deutsch-Koloniale Gerb- & Farbstoff-Gesellschaft m. b. H., Karlsruhe,

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus α- oder β-Naphthol, bezw. deren Sulfosäuren. Wenn man Oxynaphthalinsulfosäuren unter Anwendung eines Überschusses von Phosphoroxychlorid auf höhere Tempp. erhitzt, erhält man wl., in alkal., neutraler und in saurer Lsg. stark leimfällende Kondensationsprodd. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung von *2-Oxynaphthalin-6-sulfosäure.*

Kl. 12q. Nr. 293694 vom 13/12. 1913. [17/8. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Brom-α-oxyanthrachinonen*, dadurch gekennzeichnet, daß man Brom in Ggw. von Bromwasserstoffsäure bindenden Mitteln auf *α-Oxyanthrachinone* einwirken läßt. — Aus *1-Oxyanthrachinon* erhält man durch Einw. von Brom in Ggw. von Eg. und Natriumacetat je nach der Menge des Broms *1,4-Bromoxyanthrachinon*, orangegelbe Nadeln, F. 197—198°, oder *2,4-Dibrom-1-oxyanthrachinon.* — Bei der Einw. von Brom auf die Suspension von *Anthrarufin* in der Lsg. von Natriumacetat in Eg. entsteht *4,8-Dibrom-1,5-dioxyanthrachinon*, rote Nadeln, F. über 315°; in organischen Lösungsmitteln wl.; in verd. Natronlauge swl. mit blaustichig roter Farbe; das Natriumsalz ist rotbraun, in W. swl.; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelbrot, auf Zusatz von Borsäure tritt lebhafter blauroter Dichroismus auf. — Das aus *Chrysazin* dargestellte *2,4,5,7-Tetrabrom-1,8-dioxyanthrachinon* (*Tetrabromchrysazin*) schm. bei 312°, ist wl. in organischen Lösungsmitteln; Lsg. in Natronlauge rotgelb; in k. konz. Schwefelsäure unl., beim Erwärmen wl. mit violetter Farbe, Zusatz von Borsäure ruft einen schwachen gelbroten bis blauroten Dichroismus hervor; das Natriumsalz ist wl. in W.

Kl. 18c. Nr. 293798 vom 20/10. 1915. [24/8. 1916].

Bunzlauer Werke Lengersdorff & Co., Bunzlau (Schl.), *Verfahren zur Wärmebehandlung von Eisen und anderen Metallen unter Anwendung eines reduzierenden Gases.* Es werden die Metalle usw. in einem Strom von Heißgas geglüht, dessen Zus. und Temp. durch das im gleichen Generator erzeugte Kühlgas geregelt wird.

Kl. 22a. Nr. 293657 vom 29/7. 1915. [17/8. 1916].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung chromierbarer o-Oxydisazofarbstoffe.* Es wurde gefunden, daß durch Kupplung von diazotierten Nitro-2-amino-1-oxybenzolen oder ihren Sulfosäuren mit 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure in alkal. Lsg., Weiterdiazotieren der Zwischenprodd. und Vereinigung mit Alkylaralkylarylaminsulfosäuren Disazofarbstoffe gewonnen werden, deren Färbungen auf Wolle nach dem Chromieren schwarz sind und sich durch Licht-, Wasch- und Walkechtheit auszeichnen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol*, *4,6-Dinitro-2-amino-1-oxybenzol* und von *4-Nitro-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfosäure.*

Kl. 22a. Nr. 293658 vom 11/7. 1914. [18/8. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 293184; C. **1916.** II. 291.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen*, darin bestehend, daß man als Endkomponente an Stelle der 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure die *2-Amino-8-oxynaphthalin-7-sulfosäure* verwendet und deren Kupplung mit dem Diazodisazofarbstoff in schwach saurer Lsg. bewirkt.

Kl. 22a. Nr. 293659 vom 5/6. 1915. [18/8. 1916].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen*, darin bestehend, daß man entweder 4,4'-Diamino-

azoverbb. nach der Diazotierung mit je 1 Mol. einer *1,8-Dioxynaphthalinsulfosäure* und eines m-Diamins kuppelt oder 4'-Nitro- oder 4'-Acidylamino-1-aminoazoverbb. nach der Diazotierung mit einer 1,8-Dioxynaphthalinsulfosäure verbindet, die Nitrogruppe reduziert, bezw. die Acidylgruppe abspaltet, das Zwischenprod. diazotiert und mit einem m-Diamin kuppelt. Die erhaltenen Farbstoffe der Zusammensetzung 4,4'-Diaminoazoverb.$<^{\text{Azo-1,8-dioxynaphthalinsulfosäure}}_{\text{Azo-m-diamin}}$ liefern bei der Nachbehandlung ihrer Färbungen volle schwarze bis blauschwarze Töne.

Kl. 22a. Nr. 293858 vom 30/6. 1915. [25/8. 1916].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von diazotierbaren Trisazofarbstoffen.* Man erhält Farbstoffe, die sich besonders zum Graufärben von Baumwolle eignen, wenn man eine Diazosulfosäure der Benzol- oder Naphthalinreihe mit einer diazotierbaren Mittelkomponente vereinigt, weiter diazotiert, mit *α-Naphthylamin* oder *1-Aminonaphthalin-6-* oder *7-sulfosäure* kuppelt, das Zwischenprod. nochmals diazotiert und mit *2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure* in alkal. Lsg. vereinigt. Die Farbstoffe färben Baumwolle auch in hellen Tönen gleichmäßig an. Durch Diazotieren auf der Faser und Entwickeln mit geeigneten Verbb., z. B. β-Naphthol oder m-Toluylendiamin, erhält man graue Färbungen von vorzüglicher Wasch- und Lichtechtheit; die Färbungen sind auch alkaliecht.

Kl. 22d. Nr. 293577 vom 10/11. 1912. [17/8. 1916].

Leopold Casella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von blauen Sulfinfarbstoffen der Carbazolreihe*, darin bestehend, daß man die *Leukoindophenolsulfosäuren*, welche durch Behandeln der Indophenole aus p-Nitrophenolen und Carbazol oder N-Alkyl- oder N-Arylcarbazolen mit neutralen oder sauren Sulfiten erhältlich sind, mit Alkalipolysulfiden erhitzt. Es entstehen tiefblau bis grünblau färbende schwefelhaltige Farbstoffe, welche neben Licht- u. Chlorechtheit durch besonders leichte Löslichkeit auch in verd. Schwefelnatriumlsg. ausgezeichnet sind. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung von *4'-Oxyaryl-3-aminocarbazolmonosulfosäure* (Pat. 267335; C. **1913**. II. 2066).

Kl. 55f. Nr. 293775 vom 8/12. 1915. [23/8. 1916].

Carl G. Schwalbe, Eberswalde, *Verfahren zur Vernichtung von Wertpapieren.* Das Papier wird durch Carbonisation mit SS., sauren Salzen und säureabspaltenden Salzen, vorzugsweise durch gasförmige SS., zerreiblich gemacht.

Kl. 80b. Nr. 293628 vom 8/11. 1914. [14/8. 1916].

Vereinigte Zwieseler & Pirnaer Farbenglaswerke, Akt.-Ges., München *Verblendplatte mit glasierter oder glasiger Oberfläche, rückwärts unmittelbar an diese anschließender Isolierschicht und dahinter liegender Verstärkungsschicht, sowie Verfahren zur Herstellung der Platte.* Die Verstärkungsschicht besteht aus Stampfbeton, zum Zwecke, eine Zerstörung der Platte durch Feuchtigkeitsaufnahme und Frost auszuschließen.

Kl. 80b. Nr. 293715 vom 16/3. 1915. [17/8. 1916].

Willy Giese, Cöthen, Anh., *Verfahren zur Herstellung eines wasserundurchlässigen Zements.* Es werden dem *Zement* während der Vermahlung der Klinker außer einer geringen Menge von Alkalisilicaten noch Calciumverbb., am besten Calciumchlorid oder Calciumcarbonat, zugesetzt.

Schluß der Redaktion: den 4. September 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band II. Nr. 14/15. 4. Oktober.

Apparate.

Wilhelm Moskovićz, *Eine leicht herstellbare praktische Tropfpipette.* An Stelle der geraden Pipetten wird für serologische Arbeiten die Verwendung von rechtwinklig gebogenen Capillaren empfohlen. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 920. 20/7. Wien. Bakterol. Lab. d. K. u. K. Militärsanitäts-Komitees.) BORINSKI.

E. F. Kingsbury, *Die Theorie einiger veränderlicher Schirme, die Neutralfarben absorbieren.* Die untersuchten Typen von Schirmen sind das durchscheinende Liniengitter, die mit Löchern versehene durchscheinende Platte, das parallele Liniengitter. Im dritten Falle wird das Resultat der Rechnung mit dem Experiment verglichen und bestätigt. Die Formeln sollen Kalibrierungen von Neutralschirmen nicht ersetzen, sondern nur ergänzen. (Journ. Franklin Inst. **181**. 369 bis 375. März. [Juli.] 1915. Physik. Lab. d. United Gas Improvement Company. Philadelphia.) BYK.

G. P. Plaisance und **D. V. Moses**, *Ein einfacher Behelf zur Regulierung der Pumpe beim Evakuieren eines Ofens.* Es ist ein einfacher Behelf beschrieben, um die Pumpentätigkeit beim Evakuieren eines *Ofens* regulieren zu können. Die Einzelheiten sind aus der dem Original beigegebenen Zeichnung ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1063—65. Mai. Iowa Agricult. Expt. Station. Chem. Section.) STEINHORST.

Saugetrichter *ohne Gummi- oder Korkstopfen, nach Deichsel.* Der Trichter ähnelt äußerlich einem BÜCHNERschen Trichter, trägt aber als wesentliche Neuerung unten einen plangeschliffenen Ansatz, mit dem er auf den auch plangeschliffenen und mit W. benetzten Rand der Filtrierflasche aufgelegt wird. Es wurden dabei Vakua bis 27 mm und darunter erreicht. Der Trichter (D.R.G.M. 626952) wird in der Sanitäts-Porzellanmanufaktur W. HALDENWANGER in Spandau hergestellt. Geeignete Filtrierflaschen liefert die Firma OTTO PRESSLER in Leipzig, Brüderstr. 55. Chem.-Ztg. **40**. 595. 12/7. Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) RÜHLE.

Schumann-Kriesel, *Neuer, einfacher Apparat zur Schnellbestimmung von Kali in Salzen.* Der App., dessen Handhabung ganz kurz beschrieben wird, gestattet jedem Laien (Arbeiter), in der Grube die Best. annähernd genau auszuführen. Zu beziehen nebst Gebrauchsanweisung von A. PRIMAVESI in Magdeburg, Kaiserstr. 103. Chem.-Ztg. **40**. 676. 9/8.) RÜHLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Gilbert N. Lewis, *Das Atom und das Molekül.* Vf. hat früher (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1448; C. **1913**. II. 1840) auf die Notwendigkeit hingewiesen, die übliche Einteilung der Stoffe in anorganische u. organische zu ersetzen durch

die allgemeinere Klassifizierung in polare und nicht polare Substanzen; beide Einteilungen decken sich annähernd, indem die meisten anorganischen Stoffe ausgesprochen polar, die meisten organischen nichtpolar sind. Vf. setzt die charakteristischen Unterschiede beider Körperklassen erneut auseinander und stellt unter Zugrundelegung dieser Unterschiede eine Theorie der *Atom-* u. *Mol.-Struktur* auf, die durch Modelle graphisch erläutert wird. Im Anschluß daran wird das Problem der *Farbe* chemischer Verbb. vom Standpunkt dieser Theorie erörtert. Die Ausführungen entziehen sich einer kurzen Wiedergabe. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 762—85. April. [26/1.] Berkeley, Cal. Chem. Lab. of the Univ. of California.) BUGGE.

Sir William Ramsay, *Eine Hypothese des Molekülaufbaus im dreidimensionalen Raum.* Vf. baut seine schon früher mehrfach geäußerten Anschauungen über die Vereinigung zweier oder mehrerer *Atome* zu einem *Molekül* weiter aus und erläutert seine — auszugsweise nicht wiederzugebende — Hypothese durch mechanische Modelle (elektrisch beeinflußbare, rotierende Bälle). (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **92**. 451—62. 1/7. [1/4.].) BUGGE.

W. Nernst, *Über die experimentelle Bestimmung chemischer Konstanten.* Alle bisher angestellten molekulartheoretischen Betrachtungen sind darin einig, daß die chemische Konstante einatomiger Gase die Form hat: $C = C_0 + 1{,}5 \log M$ (M = Mol.-Gew.); der gleiche Ausdruck gilt auch für die übrigen Gase, nur muß man für seine Verwendung den bei tiefen Tempp. eintretenden Verlust der Rotationsenergie kennen, was bisher nur bei H_2 genügend der Fall ist. Im Einklang damit lehren die in dieser Arbeit ausgeführten Rechnungen, daß sich bei H_2, Ar u. Hg die gewonnenen Resultate innerhalb der Fehlergrenzen durch den Ausdruck: $C = -1{,}62 \pm 0{,}03 + 1{,}5 \log M$ darstellen lassen, wobei als Druckeinheit die Atmosphäre zugrunde liegt. In absol. Einheiten wird $C_0 = 4{,}39 \pm 0{,}03$. Von den bisher für C aufgestellten Ausdrücken ist nur derjenige von SACKUR-TETRODE: $C' = \log \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} = -1{,}608 + 1{,}5 \log M$, u. vom Vf.: $C = \log \frac{(4\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{e h^3}$ $= -1{,}590 + 1{,}5 \log M$, mit dem oben mitgeteilten Resultat verträglich. All diesen Theorien liegt der vom Vf. aufgestellte Wärmesatz zugrunde, der ja überhaupt erst den Begriff der chemischen Konstanten eines Gases geschaffen hat. Wenn daher einerseits dieser Wärmesatz natürlich von der Gültigkeit einer speziellen Molekulartheorie ganz unabhängig ist, so ist doch andererseits erstens der Umstand, daß jede Theorie der Gasentartung auf der Anwendung des Wärmesatzes auch auf Gase beruht, und zweitens der Umstand, daß die zunächst nur thermodynamisch begründete chemische Konstante nunmehr auch eine höchst merkwürdige molekulartheoretische Bedeutung gewonnen hat, ein erneuter Beweis für die strenge Gültigkeit des Wärmesatzes. (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 185—94. 1/6. Physik.-chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BYK.

William D. Harkins, *Die Häufigkeit der Elemente in ihrer Beziehung zu der Wasserstoff-Heliumstruktur der Atome.* (Vgl. HARKINS u. WILSON, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1383; C. **1915**. II. 643.) Nach dem System des Vf. zerfallen die Elemente in zwei Klassen vom Typus n. He′ mit geradem u. vom Typus n. He′ + H_2′ mit ungeradem Atomgewicht. Im Gegensatz zu den bekannten physikalischen und chemischen Periodizitäten des periodischen Systems mit größerer Periodendauer erwartet Vf. eine ganz kurze Periode, die die geraden und ungeraden Elemente als solche voneinander unterscheidet. Da sich die beiden Gruppen wahrscheinlich durch die Struktur des Atomkerns voneinander differenziieren, vermutet Vf. eine ungleiche Stabilität. Die instabilere Gruppe dürfte sich in den Anfangsstadien

der Erde in geringerer Menge gebildet haben, und es wird darum untersucht, ob die Häufigkeit des Vorkommens der Elemente eine für die beiden Gruppen charakteristisch verschiedene sei. Da die ungeraden Elemente zu ihrem Aufbau außer He auch Wasserstoff erfordern, so sollte auch die Reichlichkeit, in der Wasserstoff in der kritischen Zeit der B. der Elemente vorhanden gewesen ist, von Bedeutung für die relative Häufigkeit beider Gruppen sein. Es ergibt sich durch Zusammenstellung zahlreicher Analysen von Stein- u. Eisenmeteoriten wie aus der mittleren Zus. der Lithosphäre der Erde, daß in der Tat eine der beiden Gruppen, u. zwar die gerade, bei weitem überwiegt. Dies zeigt sich auch darin, daß regelmäßig die geraden Elemente in jedem Falle weit häufiger sind als die unmittelbar benachbarten ungeraden Elemente. Es zeigt sich ferner, daß die 29 ersten Elemente des periodischen Systems die überwiegende Menge des Aufbaumaterials, nach Meinung des Vfs. He und H_3, verbraucht haben. (Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **2**. 216—24. April. Kent. Chemical Lab. Univ. Chicago.) Byk.

W. Voigt, *Flüssige Krystalle und anisotrope Flüssigkeiten.* Nachtrag. (Vgl. Physikal. Ztschr. **17**. 76; C. **1916**. I. 1215.) Vf. bespricht einige in der früheren Übersicht von ihm übersehene Arbeiten, aus denen sich ergibt, daß in den Verss. über innere Reibung Stützen für die Schwarmhypothese der fl. Krystalle nicht zu finden sind. (Physikal. Ztschr. **17**. 305—7. 15/7. [19/6.] Göttingen.) Byk.

G. Bakker, *Die Struktur der Capillarschicht II.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **90**. 89; C. **1915**. II. 300.) In den Punkten der Isotherme, welche den gesättigten Dampf repräsentieren, hat das thermodynamische Potential denselben Wert; auf dem labilen Teil der Isotherme gibt es noch einen dritten Punkt, wo das thermodynamische Potential diesen Wert hat. Dieser Punkt gibt durch seine Lage das spezifische Volumen und den Druck (in der Längsrichtung) in der Capillarschicht und hierdurch auch die Energie, Entropie usw. der Capillarschicht pro Einheit ihrer M. Für Tempp. unterhalb der reduzierten Temp. 0,9 wird für die Dicke der Capillarschicht etwa 1—2 Millimikron gefunden. Oberhalb der reduzierten Temp. 0,9 nimmt die Dicke der Capillarschicht ziemlich schnell zu. Aus der Tatsache, daß die Capillarschicht bei tiefen Tempp. nur etwa 3 und im allgemeinen außer bei den kritischen Tempp. nur wenige Molekelschichten dick ist, schließt Vf., daß die Wirkungssphäre der Attraktionskräfte sich nicht viel weiter erstrecken kann als bis an die nächstliegenden Molekeln. Das kann aber immer noch ein Abstand von etwa 10 Molekelradien sein. (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 571—92. 18/7. [11/4.].) Byk.

G. Wegelin, *Über eine neue Art der Reinigung kolloider Lösungen.* Es wird ein Verf. zur Reinigung von Kolloiden und ein dazu geeigneter App. beschrieben. Das Verf. besteht darin, daß die zu reinigende kolloide Lsg. in einen Behälter gebracht wird, welcher oben durch ein Ultrafilter von großer Durchlässigkeit für W. und wss. Lsgg. abgeschlossen ist, und durch den von unten Waschflüssigkeit in einer der Schwerkraft entgegengesetzten Richtung strömt. Es werden die zur Herst. der benötigten Ultrafilter erforderlichen Angaben gemacht u. die Maßregeln genannt, welche bei der Anwendung des Verf. beobachtet werden müssen. Das Verf. besitzt folgende Vorteile: 1. Rasche Durchführung des Reinigungsprozesses. 2. Einfache Handhabung. 3. Vollständiger Abschluß des Kolloids gegen die Atmosphäre, deshalb große Reinlichkeit. 4. Keine Verdd. des Kolloids durch den Reinigungsprozeß. 5. Leichte und zuverlässige Beurteilung der in irgend einem Stadium noch vorhandenen Verunreinigungen. 6. Möglichkeit zu sterilem Arbeiten

durch einfache Maßregeln. 7. Möglichkeit, die während der Reinigung sich abspielenden sichtbaren Vorgänge mit dem Auge zu verfolgen. Außer zur Reinigung von Kolloiden kann das Verf. Verwendung finden zur Herst. von Kolloiden bestimmter Teilchengröße, zur Konzentration verd. Kolloide, zur Ermittlung der Teilchengröße, zur Reinigung schwer filtrierbarer Ndd. usw. Der beschriebene Apparat ist auch zur Ultrafiltration geeignet. Es werden einige Beispiele für die Anwendung des Verfahrens gegeben. (Kolloid-Zeitschrift **18**. 225—37. Juni. [28/4.] Dresden. Lab. f. Elektrochem. u. Phys. Chem. d. Techn. Hochschule.) Byk.

G. F. Lipscomb und **G. A. Hulett**, *Das Kalomelnormalelement.* Berichtigung einiger Zahlen in der Arbeit Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 20; C. **1916**. I. 959. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 889. April.) Bugge.

G. W. Vinal und **W. M. Bovard**, *Einschlüsse in Silbervoltameterniederschlägen.* Wenn man Ag-Niederschläge in Pt-Tiegeln erhitzt, findet Legierung statt, u. nach dem Herauslösen des Ag hinterbleibt das Pt als Pt-Schwarz. Zugleich wirkt dieses Material während der Elektrolyse katalytisch. Beide Umstände geben beim Gebrauch des Ag-Voltameters eine gewisse Unsicherheit, die man früher den Ag-Einschlüssen zugeschrieben hat. Die Ladung eines g-Atoms Ag berechnen Vff. nach ihren Versuchen auf 96494 Coulombs. (Journ. Franklin Inst. **181**. 561—63. April.) Byk.

G. Gouy, *Über die Potentialdifferenzen bei der Berührung zweier Elektrolyte.* Die Potentialdifferenz bei der Berührung zweier Elektrolyte ist erst definiert, sobald die Konstitution der Grenzschicht definiert ist. Vf. entwickelt eine Formel für den Fall, daß die Grenzschicht durch Mischung der beiden Elektrolyte, etwa durch Umrühren, entstanden ist. Diese geht in die Formel von Nernst im Falle der Gleichartigkeit beider Elektrolyte, die sich dann nur durch ihre Konzentration unterscheiden können, über. Für den Fall einer reinen Diffusionsgrenzschicht, die entsteht, wenn man die Fll. ohne jede Durchmischung übereinander schichtet, läßt sich die Potentialdifferenz nicht genau angeben, um so weniger, als die Struktur der Grenzschicht sich durch die fortschreitende Diffusion dauernd verändert. (Journ. de Chim. physique **14**. 185—94. 31/5. [April.] Lyon. Faculté des Sciences de l'Université.) Byk.

Ed. Sarasin und **Th. Tommasina**, *Feststellung eines dritten Voltaeffekts und experimentelle Bestätigung der dafür gegebenen Erklärung.* (Vgl. S. 47.) Der Voltaeffekt dritter Art entsteht, wenn die Scheibe eines Elektroskops und ein Metallschirm als Elektroden in einer Zelle aus ionisierter Luft fungieren. Einige neue Verss. bekräftigen die früher ausgesprochene theoretische Auffassung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 832—35. 29/5.) Byk.

C. W. Benett und **J. G. Thompson**, *Überspannung.* Irgendeine chemische Rk., die in mehr als einer Stufe vor sich geht, und zwar mit Erzeugung von Elektrizität, kann nicht im engeren Sinne als umkehrbar betrachtet werden; denn es wird mehr elektrische Energie zu dem Wiederaufbau der ursprünglichen Substanzen verbraucht, als beim entgegengesetzten Vorgang frei gemacht wird. Diese Irreversibilität verursacht eine Überspannung, da die Elektrizitätsmenge (Quantity factor) konstant bleibt. Eine umfassende Definition der Überspannung wird gegeben und eine allgemeine und umfassende Theorie derselben entwickelt. Nach dieser Theorie wird behauptet, daß der Unterschied zwischen der elektrolytischen Gegenkraft des Systems während der Elektrolyse und der reversiblen EMK. des

aus den Endprodd. entstehenden Systems der Anhäufung unbeständiger Zwischenprodd. über die Gleichgewichtskonzentration hinaus zugeschrieben werden kann. Diese Zwischenprodukte sind aktiver Wasserstoff H_1, aktiver Sauerstoff O_1 usw. bei den Gasen, und einatomiges Metall, dem dampfförmigen Metall ähnliches M_1, bei den Metallüberspannungen. Es wurde gezeigt, daß diese Zwischenprodukte reaktionsfähiger sind als die Endprodukte, und sie besitzen eine zur Erklärung der experimentell gefundenen Überspannungswerte genügende Aktivität. Ebenso ist aktiver H_2, wie gezeigt wurde, fähig, das Cd einer $CdSO_4$-Lsg. und das Zn des Zinkoxyds zu reduzieren. Die vorgeschlagene Theorie erklärt in befriedigender Weise die bekannten Tatsachen der Überspannungserscheinungen, was bei den bisherigen Theorien nicht der Fall ist. (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 233—45. 1/7. [17/2.] Cornell University, Ithaca, N. Y.) Byk.

Nilratan Dhar, *Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der elektrolytischen Dissoziationstheorie.* Vf. sucht aus den Ergebnissen der Arbeiten über nichtwässerige Elektrolyte nachzuweisen, daß sie in Übereinstimmung mit der elektrolytischen Dissoziationstheorie stehen. Er verteidigt die Theorie insbesondere gegenüber den Angriffen von Worley (Philos. Magazine [6] **27**. 459; C. **1914**. II. 1802). In wss. Lsgg. sind die Schwierigkeiten der Dissoziationstheorie, insbesondere bzgl. der Anomalie der starken Elektrolyte, durch die Unterss. von Walden über die DE. von Salzlsgg. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1912**. 1055; C. **1913**. I. 587) wesentlich gehoben worden. (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 245—52. 1/7. [18/7.] 1914. Calcutta. Chem. Lab. des Presidency College.) Byk.

Merle Randall, *Die Extrapolation von Leitfähigkeitswerten.* Abbot u. Bray haben gezeigt (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 729; C. **1909**. II. 893), daß man beim Eintragen der prozentualen Ionisation (Λ/Λ_0) eines Salzes und seiner Konzentration in ein Koordinatensystem Ionisationskurven erhält, die sich bei Salzen vom gleichen Valenztypus nicht schneiden. Diese Beziehung wird noch deutlicher, wenn man nicht die Ionenkonzentration, sondern ihre Quadratwurzel gegen die prozentuale Ionisation abträgt. Je mehr man sich der Konzentration Null nähert, um so kleiner wird der Unterschied in der prozentualen Ionisation. Nimmt man an, daß die Ionisation eines Salzes, wie z. B. des Thallochlorids, ebenso groß ist wie die des Kaliumchlorids, dessen Leitfähigkeit sorgfältig gemessen, u. dessen Λ_0-Wert zuverlässig bekannt ist, so ist die Äquivalentleitfähigkeit bei der Konzentration Null gegeben durch die Gleichung $\Lambda_0 = \Lambda/\alpha$, worin α der Ionisationsgrad ist. Werden die Werte von ΛTlCl/αKCl gegen die Ionenkonzentration oder besser gegen die Quadratwurzel der Ionenkonzentration eingetragen, u. wird diese Kurve graphisch auf die Konzentration Null extrapoliert, so erhält man für $TlCl\Lambda_{0\,18°}$ den Wert 131,4 (Noyes und Falk erhielten denselben Wert, vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 454; C. **1912**. II. 83). (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 788—92. April. [31/1.] Berkeley, Cal. Univ. of Calif. Chem. Lab.) Bugge.

W. Voigt, *Fragen der Pyro- und Piezoelektrizität der Krystalle. I. Vorkommen und Eigenschaften der zentrisch-symmetrischen Erregungen.* (Vgl. S. 299.) Zu zentrisch-symmetrischen Erregungen vermögen zwar auch sekundäre Ursachen wie Einschlüsse in Krystallen zu führen. Aber die Theorie läßt doch die Möglichkeit von primären derartigen Erregungen an regelmäßig konstituierten Krystallen zu. Zur Prüfung dieser Theorie untersuchte Vf. die Wrkg. einer merklich homogenen Erwärmung oder einer homogenen Deformation durch einseitigen Druck auf Krystalle, die einer bestimmten Symmetriebedingung genügen (*Kalkspat, Dolomit, Beryll*), und auf solche, die ihr nicht genügen (*Topas, Baryt, Cölestin*). Die

Wrkgg. ergaben sich bei den Krystallen des erstgenannten Typus gering, bei denen des zweiten beträchtlich. Hiernach existiert mit großer Wahrscheinlichkeit wahre, zentrisch-symmetrische Pyro- und Piezoelektrizität. (Physikal. Ztschr. **17**. 287—93. 1/7. [Ende Mai.] Göttingen.) Byk.

W. Voigt, *Fragen der Pyro- und Piezoelektrizität. II. Einfluß der Absolutwerte der dielektrischen Momente auf die beobachteten Erscheinungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Lord Kelvin hat den Krystallen derjenigen Gruppen, die eine ausgezeichnete Richtung von polarem Charakter besitzen, ein permanentes elektrisches Moment beigelegt, das, solange der Krystall nicht mechanisch oder thermisch beeinflußt wird, durch eine auf seiner Oberfläche influenzierte Ladung bzgl. seiner Wrkg. kompensiert bleibt. Es fragt sich, wie weit durch Verss. das ursprüngliche spezifische elektrische Moment bestimmt werden kann. Bei polarer Erregung ergibt sich aus einem auf der Theorie der Krystallgitter begründeten Ansatz, daß von der gesamten Erregung des Krystalls nur derjenige Anteil elektrisch wirksam ist, der auf der gegenseitigen Verschiebung der Polgitter beruht, während der auf Kontinuumsdeformation beruhende, für sich keineswegs verschwindende Anteil gerade durch die geometrische Veränderung der Oberflächenladung kompensiert wird. Bzgl. der zentrisch-symmetrischen Erregung ergibt sich, daß es prinzipiell möglich ist, Schlüsse auf die ursprünglichen elektrischen Momente zweiter Ordnung aus pyro- und piezoelektrischen Beobachtungen zu ziehen. (Physikal. Ztschr. **17**. 307—13. 15/7. [Ende Mai.] Göttingen.) Byk.

William A. Noyes und **Laurence C. Johnson**, *Eine mutmaßliche Wirkung der Form eines Gasbehälters auf die Dichte des Gases.* Es ist das Volumen eines Gases in einem System von Röhren, sowie einem Kolben verglichen, es hat sich ergeben, daß keine größeren Volumdifferenzen als 1 : 10000 auftreten, während zwei Beztst. um 1 : 1000 differieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1017—21. Mai. [28/3.] Urbana. Univ. of Illinois. Chem. Lab.) Steinhorst.

Kubierschky, *Über die Beziehungen von Temperatur und Druck der gesättigten Dämpfe.* Vf. leitet für die Beziehungen zwischen dem Druck des gesättigten *Wasserdampfes* u. der Temp. folgende annähernd geltenden Formeln ab: lg p (in Atm.) $= 5{,}1\,(t-100)/(t+230)$; lg p (in $^1/_{1000}$ Atm.) $= [5{,}1\,(t-100)/(t+230)] + 3$; lg p (in kg/qcm) $= 5{,}1\,(t-99{,}1)/(t+230)$; lg p (in mm Hg) $= [5{,}1\,(t-100)/(t+230)] + 2{,}881$; lg p (in mm Hg) $= 8\,(t+19)/(t+230)$. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. I. 305 bis 309. 8/8. [8/6.].) Bugge.

E. Marx, *Die Quadratwurzelgesetze der Alkaliflammen und die Theorie der Flammenleitung.* Es wird ein bestimmter Ionisationsmechanismus in der Flamme angenommen, der im Gegensatz zur Nahewirkungshypothese der Ionisation als lichtelektrische Hypothese bezeichnet werden kann. Aus der Formulierung der Gleichgewichtsbedingungen unter Berücksichtigung der Feldverteilung wird eine Gleichung für die beobachtbare Wanderungsgeschwindigkeit in der Flamme erhalten, die zeigt, daß 1. die beobachtbare negative Wanderungsgeschwindigkeit der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht des Metallatoms in der Flamme umgekehrt proportional ist, 2. die beobachtbare Wanderungsgeschwindigkeit der Quadratwurzel aus der Konzentration umgekehrt proportional ist, 3. die beobachtbare Wanderungsgeschwindigkeit der freien positiven Metallatome, die ohne Kernbildung wandern unabhängig vom Atomgewicht ist, 4. die leichten Metallatome im Mittel mehrfache Ladung tragen, 5. die Arrheniussche Beziehung (Bih. f. Sv. Ak. Verh. **16**. 1) und die von Smithells, Wilson und Dawson (Phil. Trans. Roy. Soc. A. **192**. 499

unabhängig und in völlig verschiedener Form erhaltene Beziehung der Stromstärke zum Atomgewicht des Metallatoms in der Flamme erst durch Berücksichtigung der bisher nicht in Ansatz gebrachten Feldverteilung verständlich werden kann, und daß die Elektronenabgabe der Alkaliatome dem Atomgewicht proportional ist, 6. die Wanderungsgeschwindigkeit in der Flamme nicht dem Druck, sondern dem Quadrat des Druckes umgekehrt proportional ist. Die Experimente Da Andrades (Diss. Heidelberg 1911) sind mit diesem Ergebnis im Einklang.

Die Theorie der Flammenleitung wird auf Grund obiger Annahmen entwickelt und führt zu experimentell leicht quantitativ nachzuprüfenden Formeln für die Stärke der Volumionisation, die Stärke der Oberflächenionisation, der Konzentration im Polarisationsgebiet und des Kathodengefälles, unter der Voraussetzung, daß Stromstärke, Wanderung, Geschwindigkeit u. lineares Gefälle experimentell anzugeben oder berechenbar sind. Ein methodisches Beispiel zeigt quantitativ die Anwendung auf die Beobachtung. (Ann. der Physik [4] **50**. 521—54. 25/7. [1/5.].)
Byk.

Paul S. Epstein, *Zur Theorie des Starkeffektes.* (Ann. der Physik [4] **50**. 489—520. — C. **1916**. I. 1218.) Byk.

Paul S. Epstein, *Über den lichtelektrischen Effekt und die β-Strahlung radioaktiver Subtanzen.* Die quantenmäßige Verteilung der Bohr-Sommerfeldschen Ellipsenbahnen legt die Vermutung nahe, daß auch die Hyperbelbewegungen eines Elektrons um einen Atomkern quantenmäßig verteilt sind. Es erscheint daher wünschenswert, die ausgezeichneten Energien dieser Klasse von Bahnen formelmäßig zu berechnen. Die Theorie des Vfs., welche diese Berechnung leistet, enthält eine willkürliche Annahme. Wenn diese Annahme ihm auch die einfachste und plausibelste scheint, kann die Theorie in ihrer gegenwärtigen Fassung nicht als vollkommen gesichert gelten. Schon in der vorliegenden Form führt die Theorie auf einige bemerkenswerte Übereinstimmungen mit der Erfahrung, sowohl im Gebiete der lichtelektrischen Erscheinungen, als in dem der β-Strahlen. (Physikal. Ztschr. **17**. 313—16. 15/7. [24/6.] München.) Byk.

H. Ambronn, *Über das Zusammenwirken von Stäbchendoppelbrechung und Eigendoppelbrechung. II.* (Vgl. S. 213.) Beim Celloidin ist die Gesamtdoppelbrechung für einen bestimmten Bezirk des Brechungsvermögens der Imbibitionsfl. für alle Farben negativ, wenigstens wenn die bleibende Verlängerung der Streifen genügend groß ist. Hierdurch wird der Begriff der sogen. accidentellen Doppelbrechung derartiger Körper in eigentümlicher Weise beleuchtet. Es wird ferner eine Reihe experimenteller Einzelheiten, die Unterss. am Celloidin betreffend, gegeben. (Kolloid-Zeitschrift **18**. 273—81. Juni. [19/5.] Jena. Inst. f. Mikroskopie an d. Univ.) Byk.

Willem Cornelis Mandersloot, *Breite von Spektrallinien.* Vf. will die Einflüsse betrachten, die eine Spektrallinienverbreiterung verursachen. Hierbei wird hoher Druck ausgeschlossen, damit man von der Voraussetzung ausgehen kann, daß alle mitwirkenden Lichtquellen die gleiche Eigenfrequenz besitzen. Mit dem Haupteinfluß, der sich aus dem Dopplerschen Prinzip ergibt, wird begonnen, und die schon bekannte Formel für die halbe Breite abgeleitet. Daneben wird die Strahlungsdämpfung behandelt, sodann diese mit dem Einfluß der Störungen in der freien Schwingung kombiniert, um ferner, von diesem letzteren durch niederen Druck und niedere Temp. befreit, den Effekt der nicht zu trennenden Translation und Strahlungsdämpfung zu berechnen. Das Ergebnis beweist, daß es unstatthaft ist, den Gesamtbetrag als Summe der partiellen Verbreiterungen anzunehmen. Bei

Unters. des Einflusses der Rotation auf die Elektronenschwingungen werden nacheinander drei Voraussetzungen bzgl. der Bindung behandelt, und zwar bei einer Drehung um eine Achse. Für ein zweiatomiges Gas wird der Gesamteinfluß der Translation und Rotation annäherungsweise behandelt. Beide haben ungefähr gleichen Anteil an der Verbreiterung der Spektrallinien. In allen untersuchten Fällen werden keine äußeren elektrischen oder magnetischen Kräfte vorausgesetzt, wie auch keine Kopplungen zwischen den Elektronen. Die Absorptionserscheinungen im Ultrarot lassen sich bei zweiatomigen Gasen vollständig erklären, wenn man nur eine Schwingung längs der Verbindungsachse annimmt. (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik **13**. 1—55. 20/4. 1916. [8/11. 1915.] Delft.) Byk.

J. Elster und **H. Geitel**, *Über Stromschwankungen in Vakuumröhren bei Gegenwart von Alkalimetallen, ihre Bedeutung für den Entladungsvorgang und für die Messung äußerst kleiner Lichtintensitäten.* Bei Ggw. von freiem Alkalimetall treten in Vakuumröhren nahe unterhalb der für die Einleitung des Glimmstromes erforderlichen Potentialdifferenz sprungweise Stromstöße auf. Sie zeigen sich schon im Dunkeln und sind die Folge einer geringen Elektronenemission jener Metalle auch bei Lichtabschluß. Durch schwaches Licht und durch Radiumstrahlen wird ihre Häufigkeit vermehrt, bis bei stärkerer Bestrahlung der Strom gleichförmig wird. Dieselbe Erscheinung beobachtet man an Vakuumröhren beliebiger Art, sobald die Glimmentladung vorher einmal hindurchgegangen ist. Als Ursache wird die Entstehung lichtelektrischer empfindlicher Schichten auf den Elektroden nachgewiesen. Sie enthalten freies Alkalimetall, das durch die Glimmentladung aus den alkalihaltigen Verunreinigungen (meist NaCl) der Elektroden abgeschieden ist. Die Vermehrung der Stromstöße in Alkalimetallzellen durch Licht ist ein äußerst empfindliches Anzeichen für die geringsten Beleuchtungsstärken; als untere Grenze der Empfindlichkeit für blaues Licht ergab sich $3 \cdot 10^{-9}$ Erg. cm^{-2} sec^{-1}, für gelbrotes $2 \cdot 10^{-7}$ Erg. cm^{-2} sec^{-1}. Auch für Beleuchtungsstärken dieser Größenordnung erfolgt die Elektronenemission an den Alkalimetallen noch proportional der Lichtintensität. Die Reflexion des Lichtes an einer spiegelnden Oberfläche der K-Na-Legierung ist auch bei diesen kleinsten Beleuchtungsstärken unabhängig davon, ob die durch das schwache Licht ausgelösten Elektronen die reflektierende Fläche verlassen oder zu ihr zurückkehren. (Physikal. Ztschr. **17**. 268—76. 1/7. [20/6.].) Byk.

W. H. Keesom, *Die Interferenz der Röntgenstrahlen.* Vf. schildert die Gesichtspunkte, von denen aus v. Laue zu seiner Entdeckung der Interferenz der Röntgenstrahlen gekommen ist. Die Bedeutung der Entdeckung für die Unters. der Röntgenstrahlen (charakteristische Strahlung) und der Krystallstruktur, sowie die Deutung der charakteristischen Strahlung vom Standpunkt des Bohrschen Atommodells aus werden eingehend geschildert. (Chemisch Weekblad **13**. 366—92. 1/4.) Byk.

P. Debye und **P. Scherrer**, *Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht.* I. (Vgl. Debye, Ann. der Physik [4] **46**. 809; C. **1915**. I. 1048.) Die gemäß der früher entwickelten Theorie unternommenen Verss. wurden an *LiF*, *C* (Graphit) und *Si* ausgeführt. Sie ergaben für die Seitenlänge des Elementarwürfels im ersten Falle $4{,}1 \cdot 10^{-8}$ cm, im dritten $5{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm, für die Seitenlänge des rhomboedrischen Elementarbereiches im zweiten Falle $4{,}69 \cdot 10^{-8}$ cm. Man kann aus den Interferenzbildern ähnlich wie aus den an Krystallen aufgenommenen auf die gegenseitige Lage der als Zentren angenommenen Atome schließen. Hiernach bildet LiF ebenso wie NaCl ein Gitter, dessen Eckpunkte abwechselnd mit Li- und F-Atomen besetzt sind, während das sogenannte amorphe Si eine Gitterstruktur aufweist, die mit der von Diamant identisch ist. Hat man für irgendeine

Substanz die Atomanordnung bestimmt, so kann man dieselbe in Pulverform auch umgekehrt als Gitter zur Analyse der auffallenden Röntgenstrahlung nach Wellenlängen benutzen. Die Anordnung der Vff. stellt in dieser Weise angewandt wohl das einfachste Spektroskop überhaupt dar. (Physikal. Ztschr. **17**. 277—83. 28/5. Göttingen. Physikal. Inst. d. Univ.) Byk.

E. G. Taylor, *Erklärung der Erscheinungen beim Passieren von Röntgenstrahlen an einem Bleirand.* (Vgl. Laub, Physikal. Ztschr. **15**. 844; C. **1914**. II. 1379.) Vf. hat die Verss. von Laub mit einigen Modifikationen wiederholt und findet, daß seine Ergebnisse nicht, wie Laub gemeint hat, einer mikrokrystallinischen Struktur des Bleies zuzuschreiben sind, sondern einfache Folgen der geometrischen Beziehungen zwischen Öffnung, Platte und Brennfleck in der Röhre sind. (Physikal. Ztschr. **17**. 316—18. 15/7. Physikal. Inst. d. Univ. Wisconsin, Madison.) Byk.

F. Rinne, *Beiträge zur Kenntnis der Krystall-Röntgenogramme.* Zweite Mitteilung. *Zur goniometrischen Auswertung der Lauediagramme. Beispiele für Flächenserien. Zur strukturchemischen Formel des Anhydrits.* (Vgl. Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **67**. 303; C. **1916**. I. 452.) Vf. kennzeichnet den Zusammenhang der Lauediagramme mit den in der Krystallographie üblichen graphischen und rechnerischen Methoden, die darauf zielen, charakteristische Winkel ausfindig zu machen. Als Beispiel wird die Winkelauswertung des Röntgenbildes der Würfelfläche eines *NaCl*-Krystalls vorgenommen. In demselben Sinne werden einige Messungen an *Albit*, *Sanidin*, *Quarz* und *Beryll* diskutiert. Es wird die Serienordnung von reflexreichen Zonen geschildert, die sich bei intensiver Durchstrahlung ergibt. Solche Serien gliedern sich bei wachsender Belichtungszeit stufenweise. Für den *Anhydrit* wird auf Grund dieser Daten eine strukturchemische Formel aufzustellen versucht. Jedes Ca-, bezw. S-Atom bildet den Schwerpunkt einer der Grundform des Anhydrits entsprechenden Bipyramide, an deren Ecken die nächstverbundenen S-, bezw. Ca-Atome lagen. Auf den drei pinakoidalen Ebenen erscheinen sowohl die Ca-, als auch die S-Atome für sich allein wie auf parallelen Schnüren gereiht, die in Richtung der Diagonalen dieser Flächen verlaufen. Die vier O-Atome werden um den Gruppenkern S herum als Tetraeder in digyrischer Symmetrie aufgestellt. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **68**. 11—45. 25/10. 1915. Leipzig. Univ.-Inst. f. Mineralogie u. Petrographie.) Byk.

William Henry Bragg, *Die neueren Arbeiten über X-Strahlen und Krystalle und ihre Bedeutung für die Chemie.* Zusammenfassender Vortrag, gehalten am 2. vor der Chemical Society. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 252—69. März.) Bugge.

Alfred Albertosi, *Thermisches Ausdehnungsgesetz der Flüssigkeiten.* (*Berichtigung und Ergänzung.*) (Vgl. Journ. de Chim. physique **13**. 390; C. **1916**. I. 498.) Vf. berichtigt einen Druckfehler. Für *Hg* und *Hexahydronaphthalin* werden Bestätigungen der früheren Formel zwischen —20 und +300°, bezw. 13,1 und 173,2° angegeben. (Journ. de Chim. physique **14**. 176—77. 31/5. [Februar.] Modena.) Byk.

A. March, *Zur kinetischen Theorie der Verdampfung.* Vf. sucht nach einem molekularmechanischen Modell, dessen Eigenschaften durch die kritischen Daten bestimmt sind, und das den Gleichgewichtszustand zwischen Fl. und Dampf veranschaulicht. Ein Modell, das diesen Forderungen genügt, ist das folgende: Zwei Flüssigkeitsmoleküle sollen mit einer der Entfernung proportionalen Kraft einander

anziehen; doch soll diese Anziehung nur auf eine gewisse Entfernung wirken. Vermöge der Wärmeenergie wird dann das eine Molekül das andere in einer Ellipse, die Vf. als Kreis betrachtet, umlaufen. Die Entfernung, von welcher an sich die Moleküle unabhängig voneinander bewegen, bei der also die elliptischen Bahnen aufhören, soll bei der kritischen Temp. erreicht werden. Auch der innere Zustand eines Moleküls soll durch die Nachbarschaft des anderen verändert werden, wodurch sich die potentielle Energie der Moleküle noch mit einem konstanten Faktor multipliziert. Auf Grund dieser Voraussetzungen berechnet Vf. mit Hilfe des BOLTZMANNschen e-Satzes die D. des gesättigten Dampfes. Er wird zu der durch die Erfahrung bestätigten VAN DER WAALSschen Dampfdruckformel geführt: $p = \pi_0 e^{-\beta\left(\frac{\vartheta_0}{\tau} - 1\right)}$, worin p den Dampfdruck, τ die absol. Temp., π_0 und ϑ_0 den kritischen Druck, bezw. die kritische Temp. bedeuten. Das Theorem der übereinstimmenden Zustände würde zutreffen, wenn β für alle Substanzen denselben Wert hätte; da diese Größe aber von der Zahl der Freiheitsgrade des Moleküls abhängt, wird sie sich mit der Natur der Substanz ändern. (Physikal. Ztschr. **17**. 299—302. 15/7. [16/6.] Innsbruck.) BYK.

Anorganische Chemie.

James H. Ellis, *Die freie Energie der Salzsäure in wässeriger Lösung.* Vf. beschreibt die Herst. von *Kalomelelektroden*, die in Berührung mit 0,1-mol. oder konzentrierterer Salzsäure bis auf 0,05 Millivolt reproduzierbar sind. Ferner wurde die EMK. von Zellen vom Typus H_2 (1 Atm.), HCl-Lsg., Hg_2Cl_2 + Hg bei 18, 25 und 35° und bei Salzsäurekonzentrationen von 0,033—4,5-mol. gemessen. Aus den erhaltenen EMK.-Werten wurden folgende Größen berechnet: 1. die Änderung des Betrages der freien Energie u. der Wärme bei der Rk. H_2 (1 Atm.) + Hg_2Cl_2 (fest) = 2Hg (fl.) + 2HCl bei verschiedenen Konzentrationen; 2. die Änderung des Betrages der freien Energie und der Wärme beim Übergang von HCl bei einer Konzentration c_1 in HCl bei einer Konzentration c_2; 3. das Verhältnis der Aktivitäten des H- oder Cl-Ions in Lsgg. von verschiedener Konzentration. Durch Vereinigung dieser Ergebnisse mit den Resultaten aus den JAHNschen Messungen der EMK. von Zellen Ag + AgCl, HCl (c_1), HCl (c_2), AgCl + Ag bei 18° (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **33**. 545) konnte die Reihe der Werte für die freie Energie von 0,033 bis auf 0,00167-mol. ausgedehnt werden, u. mit Hilfe von calorimetrischen Daten, sowie einer Best. der EMK. der Zelle H_2, HCl, Hg_2Cl_2 + Hg von LEWIS und RUPERT (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 299; C. **1911**. I. 1480) ließ sich die absolute freie Energie von HCl (bezogen auf die absolute freie Energie der Elemente = 0) bei 18, 25 und 35° in Lsgg. von 0,00167-mol. bis 4,5-mol. berechnen. Unter der Voraussetzung, daß bei der geringsten Konzentration (0,00167-mol.) die Ionenaktivität der Ionenkonzentration gleich ist, kann aus den Energiedaten eine Reihe von absoluten Aktivitätskoeffizienten für HCl für ein Konzentrationsbereich von 0,00167—4,5-mol. berechnet werden. Ein Vergleich dieser Koeffizienten mit den Aktivitätskoeffizienten des Kaliumchlorids (erhalten aus den Messungen der EMK. von MAC INNES u. PARKER (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1445; C. **1915**. II. 645) u. den Berechnungen des osmotischen Druckes von BATES (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1421; C. **1915**. II. 646) führt zu dem Ergebnis, daß die Aktivitätskoeffizienten von HCl u. KCl bis zu 0,1-mol. viel rascher abnehmen als die Leitfähigkeitswerte; die Differenz beträgt bei dieser Konzentration für HCl 9%, für KCl 15%. Bei einer Konzentration von 0,5-mol. erreicht der Aktivitätskoeffizient der Salzsäure ein Minimum, nimmt dann sehr rasch mit wachsender Konzentration

zu und wird bei der höchsten Konzentration (4,48-mol.) 2,23-mal so groß wie bei der Nullkonzentration. Die Aktivitätskoeffizienten des KCl, einmal aus EMK.-, das zweite Mal aus Gefrierpunktsmessungen berechnet, stimmen miteinander gut überein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 737—62. April. [1/2.] Boston. Massachusetts Inst. of Technology. Res. Lab. of Phys. Chemistry.) BUGGE.

Max Bodenstein, *Das Abklingen der im Licht entstandenen Aktivität des Chlors. Nach Versuchen von Hugh Scott Taylor.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 53; C. **1916**. I. 872.) Um die Abklingungsgeschwindigkeit von reinem Cl_2 zu messen, verfuhr Vf. folgendermaßen: Möglichst reines Cl_2, dessen Strömungsgeschwindigkeit gemessen werden konnte, durchfloß ein weites Glasrohr, das belichtet wurde, dann eine enge Capillare von schwarzem Glase, in die in geringem Abstande vom belichteten Gefäß ein Strom von H_2 seitlich eingeführt wurde. Aus der Strömungsgeschwindigkeit und dem Volumen der schwarzen Capillare ergab sich die Zeit, die zwischen Belichtung und Beimischung des H_2 verflossen war; eine Analyse des austretenden Gases gab den Grad der Umsetzung an und damit den Grad der Aktivität, den das Cl_2 über die Zeit des Durchströmens der Capillare bewahrt hatte. Die Verss. ergaben, daß $^1/_{6000}$ Sekunde oder wegen der unscharfen Begrenzung der Capillare noch weniger genügen, um die im Licht gewonnene Aktivität des Cl_2 vollkommen abklingen zu lassen. Es kann danach mit Sicherheit gesagt werden, daß eine irgend länger dauernde Aktivität des Cl_2 nicht möglich ist, daß also alle die Erscheinungen, die einer solchen ähnlich sehen, auf andere Vorgänge zurückzuführen sind, sei es auf Beseitigung von Verunreinigungen des Cl_2, sei es auf Umsetzungen des Cl_2 mit dem ihm beigemischten Wasserdampf. (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 202—6. 1/6. [4/4.] Hannover. Elektrochem. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

M. Volmer, *Bemerkung zu den Arbeiten von M. Bodenstein: „Das Abklingen der im Licht entstandenen Aktivität des Chlors" und: „Die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff".* (Vgl. vorst. Ref., sowie LE BLANC und VOLMER, Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 494; C. **1914**. II. 1183.) Prioritätsreklamation. BODENSTEIN hat ferner Resultate über die Wrkg. von Röntgenstrahlen auf Chlorknallgas nicht zutreffend gedeutet. (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 255—56. 1/7. Berlin.) BYK.

E. Moles, *Über die Dichte des Bromwasserstoffgases. Beitrag zur Nachprüfung des Atomgewichtes des Broms.* (Forts. von S. 301.) Bei erneuter Darst. von HBr-Gas durch Einw. von Brom auf Naphthalin in der Kälte wurde das überschüssige Brom nicht mehr durch Paraffin bei 180—200°, sondern durch Naphthalinstücke absorbiert, wobei reines HBr-Gas von normaler D. erhalten wurde. Gleichwertige Ergebnisse wurden erhalten, als Brom bei 200° auf Paraffin zur Einw. kam, das überschüssige Brom durch 180° h. Paraffin gebunden, das HBr-Gas wie oben gewaschen und der fraktionierten Dest. unterworfen wurde. Das Gewicht von 1 l HBr-Gas betrug im Mittel von 33 Beststs. 3,64442 $\pm$ 0,00013. Beststs. des Gewichtes von 1 l HBr-Gas unter einem Druck von 506,67 und 253,33 mm ergaben die Mittelwerte 3,6331 und 3,6219, bezogen auf 760 mm. Hieraus wurde die Abweichung vom AVOGADROschen Gesetz für das HBr-Gas als Funktion von p und $1/v$ im Mittel zu $1 + \lambda = 1{,}00931$ ermittelt. Das Mol.-Gew. des HBr-Gases, bezogen auf O, ergab sich zu 80,934 und das At.-Gew. des Broms hieraus zu 79,926. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 94—97. [24/7.*].) DÜSTERBEHN.

R. J. Strutt, *Eine aktive Modifikation des Stickstoffs. VII.* (Vgl. VI. Mitt.: Proc. Royal Soc. London. Serie A. **91**. 303; C. **1915**. I. 1249.) Es wurde die Ent-

stehung des *aktiven Stickstoffs* in den verschiedenen Bereichen der stetigen Entladung genauer untersucht. Die Hauptmenge bildet sich in der Nähe der Kathode; dann erfolgt eine Abnahme bis zu einem Mindestbetrag im FARADAYschen Dunkelraum und eine erneute Zunahme in der positiven Säule bis zu einem Betrag, der längs dieser Säule konstant ist, aber nicht so groß ist wie an der Kathode. Bei einem gegebenen Strom wird in der positiven Säule viel mehr aktiver Stickstoff in einer engen Röhre gebildet, als in einer weiten. Die Ausbeute an aktivem Stickstoff nähert sich einem Grenzwert, wenn die Länge der von dem Gas durchströmten positiven Säule vergrößert wird. Dies ist auf eine zerstörende Wrkg. der Entladung zurückzuführen, die unterhalb einer bestimmten Konzentration den aktiven Stickstoff gleich nach seiner Entstehung zersetzt. Spuren von Sauerstoff usw. erhöhen die Ausbeute beträchtlich. Die Sauerstoffmenge, welche zu dieser Erhöhung nötig ist, vergrößert den Potentialfall an der Kathode bedeutend; dagegen wird der Potentialfall in der positiven Säule nicht merklich beeinflußt. Aktiver Stickstoff wird vom Funken auch bei gewöhnlichem Druck erzeugt; daß die Erscheinung hier nicht so deutlich ist wie bei niedrigen Drucken, ist auf die zerstörende Wrkg. des umgebenden Gases auf den entstandenen Stickstoff zurückzuführen. Das von einer Cu-Kathode bei Durchgang des Stromes zerstreute Metall sendet in einem Strom von aktivem Stickstoff sein Linienspektrum aus. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **92**. 438—50. 1/7. [10/4.] South Kensington. Imp. Coll.) BUGGE.

G. Holst und **L. Hamburger**, *Untersuchungen über das Gleichgewicht von Flüssigkeit und Dampf des Systems Argon-Stickstoff.* Es wurde eine Methode ausgearbeitet, die Vff. instand setzte, die Zus. von ArN_2-Mischungen auf 0,1% oder noch genauer zu bestimmen. Zwischen den Resultaten der Baroskopbestst. und denen, die sie durch die oben angedeutete Methode erhielten, wurde ein systematischer Unterschied gefunden, wodurch sie unabhängig von SCHULTZE (vgl. Ann. der Physik [4] **48**. 269; C. **1915**. II. 1174) auf die Idee kamen, daß das bis jetzt angegebene At.-Gew. von Ar nicht ganz genau sei. Da genannter systematischer Unterschied bei Annahme des durch SCHULTZE gefundenen Wertes verschwindet, wird der letztere dadurch sehr wahrscheinlich gemacht. Eine vorläufige Best. ergab auch einen Wert, der gut übereinstimmt mit dem von SCHULTZE. Neue Dampfspannungsbestst. von O_2, Ar und N_2 werden mitgeteilt und kritisch mit denen anderer Forscher verglichen. Der Tripelpunkt von Ar wurde genauer festgestellt. Die Endkompensationspunkte der Ar-N_2-Gemische konnten bestimmt werden mit einer Genauigkeit, die mit 0,02° in der Temp. übereinstimmt. Die Wahrnehmungen an den Gemischen wurden an der Zustandsgleichung in der Form:

$$\frac{p\,v}{760} = R\,T\left(1 + \frac{B}{v}\right)$$

kontrolliert. Die Genauigkeit von $\frac{p\,v}{760}$ betrug ungefähr 0,1%. (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 513—47. 18/7. [11/1.] Eindhoven. Physikal. und Chem. Lab. der N. V. PHILIPS Gloeilampenfabriken.) BYK.

Ed. Donath, *Reinigung des Graphits, besonders von Schwefel und Eisen.* Für die Entfernung von S und Fe aus dem *Graphit* empfiehlt Vf. zwei Verff. Das eine dieser Verff. beruht auf der Tatsache, daß gewisse Metallsulfide beim Erhitzen mit Zinkstaub den S an das Zn abgeben: $R_mS_n + Zn_n = R_m + Zn_nS_n$. Fe_2O_3 wird beim Erhitzen mit Zn zu Fe reduziert: $Fe_2O_3 + 3Zn = Fe_2 + 3ZnO$. Wenn man also sulfid- und Fe_2O_3-haltige Graphite mit Zn stark erhitzt, so hat man den S als ZnS und das Fe als Metall in der M. Durch nachträgliches Be-

handeln mit HCl geht sowohl das Sulfid, wie das Eisen in Lsg. — Das zweite Verf., welches bei besonders hohem S-Gehalt empfehlenswert ist, besteht darin, den Graphit mit konz. NaOH gut zu vermischen und mit Permanganat bis zur bleibenden Färbung zu versetzen. Hierbei werden sämtliche Sulfide in Oxyde übergeführt. Nach Eindampfen wird die M. mit HCl ausgekocht. So gereinigter Graphit ist nicht unwesentlich aschenärmer geworden. (Chem.-Ztg. **40**. 579. 5/7. Brünn.) SCHÖNFELD.

Michel Skossarewsky und **Nicolas Tchitchinadzé**, *Über die Löslichkeit von Ätznatron NaOH in flüssigem Ammoniak.* Vff. haben einen App. konstruiert, mittels dessen man Messungen über die Löslichkeit in fl. Ammoniak vornehmen kann, ohne daß die Verunreinigungen durch die das Lösungsmittel umgebende Luft eine Einw. ausüben. Durch eine kleine Veränderung wird derselbe App. für indirekte Messungen der Löslichkeit nach der KOHLRAUSCHschen Methode (Messung der elektrischen Leitfähigkeit in gesättigter Lsg.) hergerichtet. Eine Reihe von Messungen der Löslichkeit von NaOH in fl. Ammoniak sind sowohl nach der gravimetrischen Methode als auch nach der der Leitfähigkeit vorgenommen worden. Die Löslichkeit von NaOH in fl. Ammoniak beträgt danach im Durchschnitt 2,5 Millionstel (2,5 mg in 1000 g des Lösungsmittels oder 1,8 mg pro Liter). Dieses Ergebnis bestätigt die Beobachtung von FRANKLIN u. KRAUS (Amer. Chem. Journ. **20**. 820; C. **99**. I. 330) über die äußerst geringe Löslichkeit von NaOH in fl. Ammoniak. Spuren von Feuchtigkeit üben auf die Löslichkeit von NaOH in fl. NH_3 einen ziemlich beträchtlichen Einfluß aus. (Journ. de Chim. physique **14**. 153 bis 175. 31/5. [Januar.] Lab. für theoretische und technische Chem. der Univ. Genf.) BYK.

Ernst Jänecke, *Über die Umwandlungen von Na_2SO_4.* (Vorläufige Mitteilung.) (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **90**. 313; C. **1915**. II. 1173.) Zu den früheren Mitteilungen über die Best. von Umwandlungen mit Hilfe des angegebenen elastisch heizbaren Druckapp. wurden einige Ergänzungen hinzugefügt. Durch mehrere Verss. mit dem Druckapp. wurde am Na_2SO_4 außer der bekannten Umwandlung bei etwa 240° eine solche bei etwa 385° wahrscheinlich gemacht. Mit Hilfe einer selbsttätigen Temperaturaufzeichnungsvorrichtung wurden auch an den Abkühlungs- und Erwärmungskurven von Na_2SO_4 Verzögerungen um 400° gefunden. (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 548—70. 18/7. [17/2.] Hannover.) BYK.

Wilhelm Traube, *Über die sogenannten ozonsauren Alkalien.* Die beim ozonsauren Kalium (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2201. 3319; C. **1912**. II. 900; **1913**. I. 141) erhaltenen Resultate wurden bestätigt u. befestigt durch eine nach gleichen Methoden durchgeführte Unters. des *ozonsauren Rubidiums und Caesiums.* Die Färbungen des ozonsauren Rb und Cs sind gesättigter, als die der K-Verb. und sind mit der Farbe der frisch gefällten Sb-Sulfide zu vergleichen. Die Präparate enthielten beim RbOH im Maximum 4,9% O, der dem Ozon entnommen war, beim CsOH 2,2%. Das ozonsaure Rb und Cs geben dieselben Rkk., wie die K-Verb. Werden die soeben dargestellten Verbb. in W. oder S. gel., so wird fast der ganze bei der Ozonisierung gebundene O als O frei, und es bildet sich nur sehr wenig H_2O_2. Durch Lagern entfärbte Präparate liefern dagegen unter denselben Bedingungen O und H_2O_2 annähernd in dem Verhältnis, wie sie bei der Zers. der entsprechenden Tetroxyde entstehen müßten. Sie zers. sich andererseits auch in der Weise, daß sie einen Teil des fixierten O einfach wieder abgeben. Bei Präparaten, die aus nicht hinreichend entwässerten Hydroxyden erhalten wurden, überwiegt die letztere Rk. Größerer Wassergehalt der Alkalihydroxyde wirkt ungünstig auf die Ozonisierung und die Beständigkeit der ozonsauren Salze, beim

RbOH und CsOH noch schädlicher, als beim KOH. Die Entfärbung, bezw. Zers der ozonsauren Salze wird durch Aufbewahren bei tiefer Temp. verzögert. J langsamer die Entfärbung verläuft, ein relativ um so größerer Teil der ozonsaure Alkalien verwandelt sich in *Alkalitetroxyde*. Ozonisiert man *ozonsaures K* nac der Entfärbung noch einige Male, so erhält man, namentlich wenn die Entfärbun bei tieferer Temp. vorgenommen wurde, Substanzen, die bis etwa 10% *Kalium tetroxyd* enthalten. Wird entwässertes Cs_2CO_3 mit *Ozon* behandelt, so färbt e sich alsbald gelbrot und entfärbt sich rasch nach Abstellen des Ozonstroms. Di Rkk. der ozonsauren Alkalien zeigen Analogie mit denen der Alkalitetroxyde. Fü *Kaliumtetroxyd* nimmt Vf. statt der Formulierung von WERNER, $R_2O \cdot O_3$, die For mel $K_2O_2 \cdot O_2$ (= K—O—OK·O_2) an. Durch diese Formel wird zum Ausdruck ge bracht, daß das Tetroxyd ein Anlagerungsprod. eines Mol. O_2 an ein Mol. K_2O_2 ist Die durch Hauptvalenzen an die K-Atome gebundene zweiwertige —O—O— Gruppe des Tetroxyds geht bei der Zers. durch W. in H_2O_2 über; die durch Ne benvalenzen gebundene O_2-Gruppe wird als molekularer O in Freiheit gesetzt. I Analogie mit den Tetroxyden ist auch *ozonsaures K* als eine Verb. höherer Ord nung anzusehen, in der 1 O-Mol. durch Nebenvalenzen mit 1 oder 2 Mol. KO vereinigt ist. Von den Formeln $KOH \cdot O_2$ und $(KOH)_2 \cdot O_2$ ist letztere vorzuziehen In der Formel kommt die Analogie zum Ausdruck, die sich darin äußert, daß so wohl K_2O_4, wie ozonsaures K bei der Zers. durch W. indifferenten O abspalten Den vorgeschlagenen Formeln entsprechend, könnte man die ozonsauren Alkalie als *Oxyhydroxyde*, die K-Verb. also als *Oxykaliumhydroxyd* bezeichnen. Der Über gang des ozonsauren K in K_2O_4 könnte den folgenden Gleichungen entsprechen

$$3(KOH)_2O_2 = 2K_2O_2 \cdot O_2 + 2KOH + 2H_2O \text{ oder:}$$
$$4KOH \cdot O_2 = 2K_2O_2 \cdot O_2 + 2H_2O + O_2 \text{ oder auch:}$$
$$2(KOH)_2O_2 = 2K_2O_2 + 2H_2O + O_2; \quad K_2O_2 + (KOH)_2 \cdot O_2 = K_2O_2 \cdot O_2 + 2KOH$$

Faßt man die Alkalitetroxyde und die ozonsauren Alkalien als Verbb. höhere Ordnung auf, so muß man *vier Gruppen von Sauerstoffverbb. der Metalle* unter scheiden: 1. die gewöhnlichen salzbildenden Oxyde; 2. Oxyde vom Typu des Mangansuperoxyds, die mit HCl Cl entwickeln; 3. Oxyde vom Typu des H_2O_2, die mit SS. in dieses übergehen; 4. die zu den Verbb. höhere Ordnung gehörenden Oxyde, die wie Alkalitetroxyde und ozonsaure Alkalie mit S. indifferenten O abspalten. Aus den ozonsauren Salzen entstehen danebe Alkalisalze, aus den Tetroxyden Alkalisalze und H_2O_2:

$$(KOH)_2 \cdot O_2 + H_2SO_4 = O_2 + K_2SO_4 + 2H_2O;$$
$$K_2O_2 \cdot O_2 + H_2SO_4 = O_2 + H_2O_2 + K_2SO_4.$$

$CsCO_3$ scheint im Ozonstrom eine Verb. $Cs_2CO_3 \cdot O_2$ zu liefern. Zu der Klasse gehört vielleicht auch das Oxyhämoglobin. (Der experimentelle Teil ist im Orig nal nachzulesen.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1670—79. 22/7. [3/7.] Chem. Ins Univ. Berlin.) SCHÖNFELD.

E. Canals, *Über die Einwirkung einiger chemischer Substanzen auf die Dau des Erhärtens des Gipses.* (Vgl. A. ASTRUC und E. CANALS, S. 3.) Vf. hat de Einfluß verschiedener chemischer Substanzen auf die Dauer des Erstarrens de Gipses unter Benutzung der Arbeitsweise von ASTRUC u. JUILLET (Journ. Pharm et Chim. [7] **9**. 5; C. **1914**. I. 740) und den Mechanismus der Wrkg. der das Er starren beschleunigenden oder verzögernden Katalysatoren nach dem Vorgang von CLOEZ (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 167; C. **1903**. I. 791) studiert. Die Er gebnisse waren folgende: 1. Unter den das Erstarren des Gipses beschleunigende Substanzen — Sulfate, Chloride, Nitrate, Bromide und Jodide des K, Na u. NH

$ZnSO_4$, $FeSO_4$, $CuSO_4$, Na_2HPO_4, K_2CO_3, CaO, Seife — besitzen die verschiedenen elektronegativen Elemente nicht die gleiche Wrkg. Bei einer u. derselben Base zeigen die Salze der stärkeren SS. auch die größeren Wirksamkeit. Das gleiche Verhalten zeigen die elektropositiven Elemente. Auch hier erteilt die stärkste Base dem Salz die größte beschleunigende Wrkg. — 2. Die verzögernd wirkenden Substanzen bestehen gleichfalls aus l. anorganischen Stoffen (Borax, Na_2CO_3, Borsäure, K_2SiO_3, Na_2SiO_3), l. organischen Stoffen (Zucker, Glycerin, A.), aus unl. Stoffen ($CaCO_3$, $MgCO_3$, CaS) und aus schleimhaltigen Substanzen. — 3. Jede Substanz, welche die Löslichkeit des Gipses zu beeinflussen vermag, wirkt auch auf das Erstarren desselben ein. Diejenigen Katalysatoren, welche die Löslichkeit des Gipses erhöhen, beschleunigen sein Erstarren und umgekehrt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **14**. 33—37. 16/7. 78—83. 1/8.) DÜSTERBEHN.

Fr. Fichter und **René Osterwalder**, *Die Fällung von Magnesiumsalzlösungen durch Ammoniumcarbonat.* Ein Teil der Lehrbücher enthält die Angabe, daß hierbei ein krystallinischer Nd. von $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ entsteht, ein anderer, daß sich hierbei ein voluminöser Nd. von basischem Carbonat bildet. Beides kann eintreten. Der Widerspruch ist darauf zurückzuführen, daß die Zus. der $(NH_4)_2CO_3$-Lsg., die für die Zus. des Nd. maßgebend ist, nicht genügend berücksichtigt oder wenigstens nicht klar angegeben wird. (Ztschr. f. anal. Ch. **55**. 389—92. Basel. Anorg. Abt. der Chem. Anst.) RÜHLE.

Manne Siegbahn und **Wilhelm Stenström**, *Die Röntgenspektren der Elemente Na bis Cr.* Bei diesen Elementen von geringerem Atomgewicht als bei früheren Unterss. erfordert die zunehmende Absorption der Luft für Röntgenstrahlung die Anwendung eines Vakuumspektographen. Untersucht wurden *Va, Ti, Sc, Ca, P, K, Cl, Na, S, Si, Al, Mg.* Soweit für diese Elemente schon Messungen von MOSELEY (Philos. Magazine [6] **27**. 703; C. **1914**. I. 1869) vorliegen, sind die bestehenden systematischen Abweichungen wahrscheinlich auf verschiedene Gitterkonstanten zurückzuführen. Die Intensität der β_3-Linie nimmt mit steigendem Atomgewicht relativ stark ab, ebenso der β_1-Linie. Dagegen kommen zwei Linien bei leichteren Elementen neu hinzu (α_3, α_4), die bei den etwas schwereren unter ihnen nicht getrennt werden können. (Physikal. Ztschr. **17**. 318—19. 15/7. [22/6.] Lund. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Wilhelm Traube und **Alice Goodson**, *Über die elektrolytische Darstellung von Chromoxydulsalzen aus Chromoxydsalzen und über einige neue Salze des zweiwertigen Chroms.* BOEHRINGER & SÖHNE (DRP. 115464) geben an, daß bei der Elektrolyse konz., stark saurer Chromisulfatlsgg. Reduktion zu Chromoxydulsulfat eintritt. Vff. untersuchten die Abhängigkeit der *elektrolytischen Reduktion der Chromoxydsalze zu Oxydulsalzen* von den Versuchsbedingungen usw. Um den Reduktionsverlauf messend verfolgen zu können, wurde einerseits der für die Reduktion verbrauchte H in üblicher Weise gemessen; andererseits wurde das entstandene Chromoxydulsalz jodometrisch bestimmt. (Bei der *jodometrischen Best. der Chromoxydulsalzlsgg.* muß man diese vor Luftzutritt schützen, z. B. durch eine über ihnen befindliche Schicht von Lg.) Beide Methoden führen (vgl. Tabellen im Original) zu gleichen Ergebnissen. Als Kathode und Anode wurde Pb verwendet. — Verss. mit Chromalaun. Setzt man die Stromdichte von 2,5 Amp./qdm auf 0,6 Amp. herab, so sinkt die Stromausbeute nicht unbeträchtlich (vgl. Tabellen im Original). Je größer die Konzentration des Chromisalzes ist, um so größere Mengen desselben werden unter sonst gleichen Bedingungen zu Oxydulsalz reduziert. — Verss. mit *grünem und violettem Chromisulfat* ergaben, daß die grünen Chromoxydsalze erheb-

lich schlechter reduziert werden, als die violetten Salze. Der gleiche Unterschied hinsichtlich der Reduzierbarkeit zeigte sich bei der Reduktion des grünen u. violetten Cr-Sulfats zum Chromoxydulsalz auf chemischem Wege mit Zn u. HCl. Aus den Verss. ergeben sich als hinsichtlich der Stromausbeute günstigste Bedingungen für die elektrolytische Reduktion der Chromoxydsalze zu Oxydulsalzen die folgenden: 1. Anwendung violetter Chromisalze in möglichst konzentrierter, mäßig saurer Lsg.; 2. Elektrolyse mit einer Stromdichte von 2,5 Amp./qdm; 3. Verwendung präparierter Bleikathoden (vgl. TAFEL, Ztschr. f. physik. Ch. **34**. 187; C. **1900**. II. 553). Wenn auch die violetten Chromisalze mit viel besserer Stromausbeute zu Chromosalzen reduziert werden, als die grünen Isomeren, so können doch auch letztere in manchen Fällen für die elektrolytische Darst. der Chromosalze oder deren Lsgg. benutzt werden, da sie vor den violetten den Vorzug der viel größeren Löslichkeit haben. Will man daher Chromosalzlsgg. herstellen, die relativ reich an Oxydulsalz sind, und in denen ein größerer Gehalt an nichtreduziertem Chromisalz nicht schädlich wirkt, so kann man mit Vorteil von den grünen Salzen ausgehen. — Die aus den violetten Salzen dargestellten, möglichst reinen und konz. Chromosulfat-, bezw. Chromchlorürlsgg. eignen sich zur Darst. organischer Chromosalze. — *Chromoformiat*, $Cr(HCOO)_2 + 2H_2O$, erhalten durch Versetzen der unter Lg. befindlichen Lsg. von elektrolytisch dargestelltem $CrCl_2$ mit gepulvertem Na-Formiat auf dem Wasserbade; rotes Krystallpulver; rote Würfel aus (luftfreiem) W. (unter Lg.). — *Doppelsalz*: $(NH_4)Cr(HCOO)_3$, B. aus der Chromchlorürlsg. und NH_4-Formiat: hellbraunrote Nadeln; wenig beständig an der Luft. — *Chromoglykolat*, $Cr(C_2H_3O_3)_2 + H_2O$, erhalten durch Versetzen der elektrolytisch hergestellten Lsg. von $CrCl_2$ mit Na-Glykolat unter Eiskühlung; rote Krystalle; ll. in Wasser mit blauer Farbe. — *Doppelsalz des Chromomalonats mit Na-Malonat*, $Na_2Cr(C_3H_2O_4)_2 + 4H_2O$, erhalten durch Versetzen einer h. konz. Lsg. von Na-Malonat, die mit Lg. überschichtet ist, mit elektrolytisch dargestellter $CrCl_2$-Lsg.; blaue Nadeln; verändert sich in wss. Lsg. unter teilweiser B. des roten Chromomalonats; ist an der Luft in trocknem Zustande eine Zeitlang haltbar; die Lsg. in W. ist blau und färbt sich bei Luftzutritt allmählich violett unter Oxydation; das trockne Salz wird beim Erhitzen an der Luft oxydiert unter Erglühen; der Rückstand ist gelbes Na-Chromat. — *Chromomalonat*, $CrC_3H_2O_4 + 2H_2O$, B. aus einer h. Lsg. von Na-Malonat und viel $CrCl_2$-Lsg. unter Luftabschluß, neben Na-Chromomalonat; frei von letzterem erhält man das Salz, wenn man bei der Fällung Malonsäure zufügt und die Fl. erwärmt; rote Krystalle; beständig; oxydiert sich nur langsam an der Luft; fast unl. in W.; kann mit W. gekocht werden, ohne sich in kürzerer Zeit zu verändern; l. in verd. SS. mit blauer Farbe. Liefert beim Erhitzen mit Na-Malonat und wenig W. bei Luftabschluß das blaue Doppelsalz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1679—91. 22/7. [3/7.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) SCHÖNF.

Wilhelm Traube und **Willibald Passarge**, *Über das Verhalten der Chromoxydulsalze zu Acetylen und über die reduzierenden Wirkungen der Salze des zweiwertigen Chroms* (vergl. vorst. Ref.). Die *Chromoxydulsalze* wirken, namentlich in wss. Lsg., stark reduzierend. Erhitzt man die neutralen Lsgg. der Chromoxydulsalze oder fügt ihnen eine S. zu, so tritt eine langsame H-Entw. u. Übergang der Oxydulsalze in Oxydsalze ein: $2CrO + H_2O = Cr_2O_3 + H_2$. Mit dieser Fähigkeit zur direkten Wasserzerlegung hängt die Eigenschaft der Salze zusammen, bei Ggw. von W. oder S. auf Verbb. mit doppelter oder dreifacher C-Bindung reduzierend zu wirken. Nach BERTHELOT (Ann. Chim. et Phys. [4] **9**. 401) vermag eine ammoniakal., nicht aber eine saure $CrSO_4$-Lsg. *Acetylen* zu *Äthylen* zu reduzieren. Vff. fanden, daß die leicht darstellbaren sauren Chromoxydullsgg. das Acetylen glatt in Äthylen überführen. Schüttelt man eine HCl enthaltende u.

mit Acetylen gefüllte MARIOTTEsche Flasche nach Zugabe von saurer $CrCl_2$-Lsg. (aus $CrCl_3$ mit Zn und HCl), so wird das Acetylen restlos in Äthylen übergeführt. Läßt man das Acetylen ruhig über der $CrCl_2$-Lsg. stehen, so erfolgt auch hier vollständige Reduktion; das Äthylen enthält dann aber bedeutende Mengen H. B. von Äthan ließ sich nicht nachweisen. *Die Überführung von Acetylen in Äthylen* kann man auch durch eine der Theorie nach ungenügende Menge $CrCl_2$ bewirken, wenn man dafür Sorge trägt, daß das gebildete $CrCl_3$ sofort in $CrCl_2$ übergeführt wird. Letzteres kann durch Zufügen von Zn und HCl bewirkt werden, so daß man sogar direkt vom $CrCl_3$ ausgehen kann, das durch das anwesende Zn in Chlorür übergeführt wird. Nach dem Verf. wird man vielleicht technisch Äthylen aus Acetylen gewinnen können, da Äthan bei dieser Reduktion nicht entsteht. Hierfür würde allerdings nicht die Regenerierung des Chromoxydulsalzes mit Zn und HCl in Frage kommen, sondern die elektrolytische Reduktion (vgl. vorst. Ref.). — Mit Hilfe der Chromoxydulsalze lassen sich unter Umständen auch Verbb. mit doppelter oder dreifacher Bindung zu gesättigten Verbb. reduzieren. *Maleinsäure* u. *Fumarsäure* werden durch $CrCl_2$ in HCl zu *Bernsteinsäure* reduziert. — *Zimtsäure* konnte durch saure Chromoxydullsgg. nicht reduziert werden. Reduktion von Zimtsäure: Eine durch Reduktion von $CrCl_3$ mit Zn + HCl erhaltene $CrCl_2$-Lsg. wird mit Lg. überschichtet und mit so viel Alkalilauge versetzt, daß das $Zn(OH)_2$ in Lsg. geht; zu der Fl. gibt man eine alkal. Zimtsäurelsg. und erwärmt 1 Stde. auf dem Wasserbade; das Reaktionsprod. besteht aus *Hydrozimtsäure*. — Auch Fumar- u. Maleinsäure können durch diese alkal. $CrCl_2$-Lsgg. ebensogut reduziert werden, wie durch saure Lsgg. — *Einw. von Chromoxydulsalzen auf O-haltige N-Verbb.* Behandelt man *Stickoxydul* mit einer ammoniakal. $CrCl_2$-Lsg., so wird es zu *N* reduziert. — Gibt man zu einer sauren Chromoxydullsg. ein *Nitrat*, so ist nach kurzer Zeit NH_3 nachweisbar; die Reduktion erfolgt aber nicht quantitativ. Eine mit Alkali versetzte $CrCl_2$-Lsg. führt dagegen HNO_3 vollständig in NH_3 über. — *Hydroxylamin* wird in alkal. Lsg. durch $CrCl_2$ ebenfalls zu NH_3 reduziert. — HNO_2 konnte nicht quantitativ zu NH_3 reduziert werden. Die besten Werte wurden erhalten, als man k., stark alkal. Nitritlsgg. längere Zeit mit dem Reduktionsmittel in Berührung ließ. — *Benzaldoxim* wird in alkal. Lsg. durch eine mit Alkali versetzte $CrCl_2$-Lsg. zu *Benzylamin* reduziert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1692—1700. 22/7. [3/7.] Chem. Inst. Univ. Berlin.)

SCHÖNFELD.

Torsten Swensson, *Über Potentialveränderungen bei Belichtung von Oxydationsmitteln.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei Bestrahlung einer Pt-Elektrode in $K_2Cr_2O_7$-H_2SO_4-Lsg. mit ultraviolettem Licht tritt eine Veränderung des elektrischen Potentials ein, und diese Veränderung geht schnell vor sich. Das Potential wird bei der Belichtung erhöht. Es geht nur langsam auf seinen Dunkelwert zurück. Die Belichtung der Elektroden ist nicht für die Veränderung der EMK. notwendig. Die Ursache der großen Erhöhung der EMK. liegt in einer Veränderung, bei welcher Kaliumbichromat und Schwefelsäure gleichzeitig anwesend sein müssen. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. und H_2SO_4, jede für sich belichtet, geben nämlich eine Abnahme, und reine Chromsäure gibt eine schwache Erhöhung der EMK. In dem untersuchten Gebiet, 1-n., $^1/_2$-n. und $^1/_3$-n. Lsg., ist die Erhöhung der EMK. von der Verdünnung unabhängig, und sie ist für eine Lsg., die 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ auf 4 Mol. H_2SO_4 enthält, gleich 0,2280 Volt. (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 624—36. 18/7. [10/5.] Chem. Lab. der Hochschule Stockholm.)

BYK.

R. B. Sosman und **J. C. Hostetter**, *Die Oxyde des Eisens.* I. *Feste Lösung im System Fe_2O_3-Fe_3O_4.* (Vgl. Journ. of the Washington Academy of Sciences **5**. 93; C. **1915**. II. 67.) Die vorliegende Unters. der chemischen Beziehungen der

Eisenoxyde zueinander wurde ausgeführt, um eine Grundlage für das Studium der Eisen enthaltenden Silicate zu schaffen. Vff. haben zu diesem Zweck den Dissoziationsdruck der *Eisenoxyde* in einem Vakuumofen mit Heizrohr aus Platin-Rhodium gemessen. Die bei einer bestimmten Temp. gemessenen Sauerstoffdrucke waren gut reproduzierbar. Das Gleichgewicht wurde bei hohen Tempp. in wenigen Minuten erreicht, obwohl einige störende Nebenrkk. (wie die Reduktion des Oxyds durch Platin unter B. von Sauerstoff u. einer Pt-Fe-Legierung) langsam nebenher gehen. *Ferrioxyde* verschiedener Herkunft ergeben praktisch identische Drucke (abgesehen von einigen unwesentlichen Ausnahmen). Dieselben Drucke werden sowohl bei steigender wie bei fallender Temp. erhalten. Die Oxydation von *Magnetit* gibt Drucke, die mit den durch Dissoziation von reinem Fe_2O_3 erhaltenen identisch sind. Die Druck-Zus.-Isotherme des Systems Fe_2O_3-Fe_3O_4 bei 1200° zeigt eine kontinuierliche, feste Lösungsreihe an von Fe_2O_3 bis Fe_3O_4 oder bis zu einem Punkt sehr nahe bei Fe_3O_4. Dieser Schluß kann optisch wenigstens für die halbe Strecke zwischen Fe_2O_3 und Fe_3O_4 bestätigt werden; bei den Prodd. mit mehr als 18% Fe_2O_3 verhindert die Undurchsichtigkeit die optische Demonstrierung der Existenz einer festen Lsg. Die Druck-Zus.-Isotherme bei 1100° bestätigt das bei 1200° erhaltene Ergebnis. Der größere Teil der Sauerstoffdruckkurve des Systems bei 1200° liegt zwischen den Grenzen 4 und 1 mm. Der Druck nimmt bei Fe_3O_4 rapide ab und bei Fe_2O_3 rapide zu. Da die Dissoziation der Fe_2O_3 zur B. einer festen Lsg. führt, hängen Sauerstoffdruck und Zus. der festen Phase von dem Verhältnis des Gew. der angewandten Substanz zu dem Vol. des Raumes ab, in den der Sauerstoff dissoziiert. Dieser Umstand ist die Ursache der Unsicherheit und Verschiedenartigkeit der Ergebnisse der Unters. des Dissoziationsdruckes des Fe_2O_3. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 807—33. April. [4/2.] Washington, D. C. CARNEGIE Inst. Geophys. Lab.) BUGGE.

Kelvin Burns, W. F. Meggers und **Paul W. Merrill**, *Interferenzmessungen von Wellenlängen im Eisenspektrum (3233—6750 Angström)*. Die Wellenlängen von 403 Eisenlinien wurden mittels des Interferometers gemessen. Es handelte sich darum, Normallinien im Abstande von je 10 Angström zu gewinnen. Dies gelang innerhalb des größten Teiles des angegebenen Spektralgebietes, in dem internationale sekundäre Normalien existieren. Über 600 Linien wurden bezüglich der Grenze ihrer Interferenzfähigkeit untersucht. Dies gibt ein Urteil über ihre Breite. Die schwachen Linien und die von mittlerer Stärke sind im allgemeinen schärfer als die intensiven Linien. (Journ. Franklin Inst. **181**. 567—68. April.) BYK.

George K. Burgess und **H. Scott**, *Thermoelektrische Bestimmung der kritischen Punkte des Eisens*. (Vgl. BENEDICKS, C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 297; C. **1916** I. 1221.) Bei der Methode von BENEDICKS bestehen in dem Fe-Draht selbst Temp.-Differenzen von der Ofentemp. an bis zur Temp. der Umgebung. Dadurch tritt eine Übereinanderlagerung von thermoelektrischen Effekten ein, die es unmöglich macht, den kritischen Punkt A_2 zu konstatieren. Vff. vermeiden diesen Übelstand und finden jetzt den Umwandlungspunkt A_2 thermoelektrisch durch einen Knick bei 768°. Das α-, β- und γ-Fe sind also sämtlich durch thermoelektrische Eigenschaften deutlich voneinander geschieden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 30 bis 32. 10/7.) BYK.

Joel H. Hildebrand und **W. G. Bowers**, *Eine Untersuchung der Einwirkung von Alkali auf gewisse Zinksalze mittels der Wasserstoffelektrode*. (Vgl. HILDEBRAND Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1538; C. **1913**. II. 2163.) Vff. haben das Verf. der Wasserstoffelektrode auf die Unters. des Zinkatbildung angewandt. Sie schließen

aus den Ergebnissen ihrer Verss., daß in Lsgg. von *Zinkchlorid, -bromid* u. *-jodid*, die einen Überschuß von HCl, HBr oder HJ enthalten, eine schwache S. vom Typus $HZnCl_3$ vorhanden ist. Zinkhydroxyd verhält sich gegenüber Alkali im wesentlichen als einbasische Säure. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 785—88. April. [24/1.] Berkeley. Cal. Univ. of Calif. Chem. Lab.) Bugge.

Julius Meyer, *Über die Konstitution der Manganiverbindungen.* (Vgl. Sem, Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 426; C. **1915**. II. 940.) Vf. bestreitet, daß die Farbe der verschiedenen Manganisalzlsgg., namentlich wenn man sie spektroskopisch untersucht, hinreichend verschieden sei, um hieraus auf die Existenz zweier Reihen von Manganisalzen zu schließen. Die Existenz von Manganinitrat hält Vf. durch die Verss. von Sem noch nicht für erwiesen. Die Existenz von $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen in gewissen Manganisalzlsgg. bestreitet er. (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 201—2. 1/6. [31/3.] St. Quentin, Frankreich.) Byk.

R. Riedel, *Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Abscheidung des Nickels aus seinen Chloridlösungen. II. Über das Blättern des Nickels.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 5; C. **1915**. I. 1154.) Es wurde versucht, die bei der elektrolytischen Abscheidung des Ni an Nickelkathoden aus Nickelchloridlsgg. auftretende Störung des Blätterns ohne Anwendung erhöhter Temp. zu beseitigen. Ferner wurde der Einfluß einer großen Anzahl verschiedenartiger Zusätze zum Elektrolyten, bezw. von Abänderungen der Versuchsanordnung (z. B. Elektrolyse mit unsymmetrischem Wechselstrom) studiert, deren Auswahl sich aus Überlegungen über die vermutlichen Ursachen des Blätterns ergab; das Resultat hierbei war durchweg ein negatives. Es wurde beobachtet, daß fast stets festhaftendes, nicht blätterndes Ni auf Nickelkathoden zu erhalten ist, wenn man die Kathodenoberfläche vor dem Gebrauch mechanisch oder chemisch (durch Ätzen) stark anrauht oder nach bereits bekannten Verff. die Kathode zunächst mit einem guten, festhaftenden Nd. versieht und dann erst für die eigentliche Elektrolyse weiter verwendet. (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 281—86. 1/8. [16/4.] Breslau. Metallhüttenmänn. Inst. d. Kgl. Techn. Hochschule.) Byk.

Frederick H. Getman, *Eine Untersuchung der Bleielektrode.* Fünf verschiedene Typen *Bleielektroden* wurden in einem Element $^-$Pb—gesättigte Lösung von $Pb(NO_3)_2$ ‖ 0,10-n. KCl, HgCl—Hg^+ untersucht. Die einzige dieser Elektroden, welche sich als konstant u. bis auf 0,3 Millivolt reproduzierbar erwies, war in der Weise hergestellt, daß das Pb elektrolytisch auf Pb niedergeschlagen war. Frisch gegossene Bleistangen verloren nach verschieden langem Eintauchen in eine angesäuerte Lsg. von Bleiacetat ihre Geschmeidigkeit und sonstige für Blei charakteristische Eigenschaften. Die so erhaltene graue Masse ist unzweifelhaft eine *allotrope Modifikation des Bleis.* Messungen der EMK. von Zellen (bei 0 u. 25°), in denen frisch gegossenes Blei und die graue Modifikation die Elektroden u. 0,2-n. $Pb(NO_3)_2$ den Elektrolyt bildeten, ergaben keinerlei Hinweis auf das Vorhandensein einer Übergangstemp. Das n. Elektrodenpotential des Bleis wurde aus dem Mittelwert der EMK. von Elementen mit einer konstanten und reproduzierbaren Pb-Elektrode berechnet und zu 0,1318 Volt bei 25° gefunden. Die Elektroden wurden mikroskopisch und mikrophotographisch untersucht, um die Schnelligkeit der Veränderung von frisch gegossenem Pb beim Eintauchen in angesäuerte Bleinitratlsg. zu zeigen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 792—801. April. [1/2.] Stamford. Conn. Hillside Lab.) Bugge.

Alexander Smith und **Robert Preyton Calvert**, *Die Dissoziationsdrucke von Mercurochlorid.* Vff. haben mittels des statischen Isoteniskops und der früher

beschriebenen Versuchsanordnung (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1363; C. **1914**. II. 1034) die *Dissoziationsdrucke* des *Quecksilberchlorürs* für Tempp. zwischen 309 u. 384° gemessen. Der Druck 760 mm wird bei 383,7° erreicht. Die erhaltenen Resultate lassen sich gut durch die KIRCHOFF-RANKIN-DUPRÉsche Gleichung darstellen. Die Entropie der Verdampfung (vgl. HILDEBRAND, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 970; C. **1915**. II. 384) wurde für acht dissoziierende Substanzen, darunter Hg_2Cl_2, NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J usw., berechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 801—7. April. [14/2.] New York City. Columbia Univ. NICHOLS Lab. of Inorg. Chemistry.) BUGGE.

Carl Benedicks, *Über Wollastondraht.* Folgendes Verfahren kann empfohlen werden, um den feinsten Wollastondraht bloßzulegen: Das abzubeizende Drahtstück wird unten mit einem Pt-Drähtchen beschwert; vorhandene Spannungen werden durch kurzdauerndes Erhitzen auf etwa 200—400° entfernt. Der Draht wird dann, in einem Stativ befestigt, stückweise in konz., erhitzte Salpetersäure hineingesenkt, wodurch in kürzester Zeit allmähliches, ungefährliches Entfernen der Silberhülle stattfindet. Dieses Verf. dürfte eine Erleichterung der Handhabung bedeuten, welche zur Verfeinerung des Wollastondrahtes unter 1 μ führen kann. (Physikal. Ztschr. **17**. 319—22. 15/7. [21/6.] Stockholm. Phys. Inst. d. Univ.) BYK.

Gregory Paul Baxter, **Merritt Roy Grose** und **Miner Louis Hartmann**, *Eine Revision des Atomgewichts des Cadmiums.* 4. Mitteilung. *Die elektrolytische Bestimmung des Cadmiums im Cadmiumbromid.* (Vgl. 3. Mitteilung: Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 113; C. **1915**. I. 1253.) Vff. beschreiben ein Verf. zur direkten Elektrolyse von Bromiden unter Verwendung einer besonderen Zelle u. einer Quecksilberkathode. In sorgfältig gereinigtem, wasserfreiem *Cadmiumbromid* wurde ein Cd-Gehalt von 41,290% gefunden, aus dem sich für das *At.-Gew. des Cadmiums* der Wert **112,407** (Br = 79,916) ergibt, ein Wert, der mit den früher von BAXTER, HINES und FREVERT und BAXTER und HARTMANN erhaltenen Werten genügend gut übereinstimmt. Das Mittel der aus vier bisher von BAXTER und seinen Mitarbeitern ausgeführten At.-Gew.-Bestst. sich ergebenden Werte ist 112,415 (Ag = 107,880). (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 857—67. April. [12/1.] Cambridge. Mass. HARVARD Coll. T. JEFFERSON Coolidge Memorial Lab.) BUGGE.

Gregory Paul Baxter und **Merritt Roy Grose**, *Eine Revision des Atomgewichtes des Zinks. Die elektrolytische Bestimmung des Zinks im Zinkbromid.* Die erfolgreiche Anwendung des Elektrolyse auf die Best. des Cd im Cadmiumbromid (vgl. vorsteh. Ref.) legte eine Übertragung der Methode auf die Best. des At.-Gew. des *Zinks* durch Elektrolyse von Zinkbromid nahe. Aus den Ergebnissen von acht Analysen berechnete sich für das *At.-Gew. des Zinks* der Mittelwert **65,388** (Br = 79,916). (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 868—73. April. [12/1.] Cambridge. Mass. HARVARD Coll. T. JEFFERSON Coolidge jr. Chem. Lab.) BUGGE.

J. M. Welch und **H. C. P. Weber**, *Die Trennung der Metalle der Zinngruppe. Antimon* und *Zinn* werden zusammen als Sulfide in Form eines charakteristischen braunen Nd. ausgefällt, wahrscheinlich besteht der Nd. aus einem Sulfantimonit des Zinns. In ziemlich weiten Grenzen ist dies ein zuverlässiges Anzeichen für das Vorliegen dieser beiden Elemente. Es wurde gefunden, daß die Reduktion von Stanniverbb. zu Stannoverbb. mit metallischem Blei ein genügend einfacher und genauer Nachweis von Zinn ist. Es ist eine qualitative Trennungsmethode der Elemente der Zinngruppe beschrieben, die schnell und leicht ausführbar ist. Das getrocknete Sulfidgemisch der Zinngruppe wird mit 10 ccm HC

(konz.) (D. 1,20) 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, Arsensulfid bleibt ungelöst. Das Filtrat wird auf 70 ccm verd. und H_2S eingeleitet. In der Wärme wird zuerst Sb als rotes Sulfid ausgefällt, beim Abkühlen und weiterem H_2S-Zusatz wird der Nd. braun, dann fast schwarz. Das erwärmte Gemisch wird mit 5 ccm 3%ig. H_2O_2 versetzt. Nach Lsg. des Nd. werden 5—10 g Oxalsäure zugegeben und wieder H_2S in der Wärme eingeleitet; *Antimonsulfid* fällt man beim Abkühlen als hellroten Nd. aus. Das Filtrat wird mit Pb gekocht und dann in eine Quecksilberchloridlsg. filtriert, bei Anwesenheit von Zinn fällt weißes Mercurochlorid aus. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1011—16. Mai. [1/3.] Urbana. Univ. of Illinois. Dept. of Chem.) STEINHORST.

Organische Chemie.

Sosale Garalapury Sastry, *Die Entzündung von Gemischen von Methan und Luft und von Wasserstoff und Luft mittels des elektrischen Funkens.* Die von THORNTON (Proc. Royal Soc. London Serie A. **92**. 2; C. **1915**. II. 1167) beschriebene stufenweise Entzündung konnte an Gemischen von *Luft* und *Methan* oder *Wasserstoff* nicht beobachtet werden. Man erhält vielmehr völlig stetige Entflammungskurven, wenn die Versuchsbedingungen während der Unters. unverändert bleiben. Als Maß der relativen Entflammbarkeit diente die Stärke des primären Stromes, der die zur Entzündung gerade erforderliche Funkenstärke unter sonst gleichen Bedingungen gab. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 523—29. Mai. [11/2.] London. The Imp. College of Science and Technol. Abt. f. Chem. Technol.) FRANZ.

Paul Whittier Carleton, *Der Einfluß einiger Lösungsmittel auf die Einwirkung von Natrium auf Isoamylbromid.* Es ist die Einw. von pulverförmigem Na auf *Isoamylbromid* in Lsg. von Ä., Dimethylanilin und Bzl. untersucht. Die Rk. verläuft in Ä. schneller als in Bzl., in Dimethylanilin am schnellsten. In Bzl. geht die Rk. nicht zu Ende, in Ä. in ca. 4 Tagen, in Dimethylanilin in wenigen Stunden, was durch die B. von Oxoniumsalzen (in geringer Menge), bezw. von Ammoniumsalzen erklärlich ist (aus Dimethylanilin wird Dimethylisoamylphenylammoniumbromid gebildet), Na ersetzt dann das weniger positive organische Radikal des Salzes. Dieser Vorgang kann nicht erklärt werden nur durch Dissoziation des Alkylhaloids, und wenn die Dissoziationskraft eines Lösungsmittels proportional ihrer DE. ist. Chemisch war das Resultat zu erwarten, da anzunehmen ist, daß Dimethylanilin das Haloid addiert, und Ä. sich ähnlich verhält, während dies bei Bzl. nicht der Fall ist. Der Einfluß von A., bezw. Aceton als Verunreinigung der genannten Lösungsmittel auf die Rk. ist sehr groß. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1128—36. Mai. [16/3.] Madison. Univ. of Wisconsin. Chem. Lab.) STEINHORST.

Stanislaw Tarczynski, *Kolloider Kohlenstoff und die Zersetzung organischer Flüssigkeiten durch den elektrischen Bogen.* Es entsteht beim Durchgang des Lichtbogens aus Tetrachlorkohlenstoff: C (Nd.), C (Kolloid), Cl_2, C_2Cl_4, C_2Cl_6, C_6Cl_6; aus Chlf.: C (Nd.), C (Kolloid), HCl, CCl_4, C_2Cl_4, $C_2H_2Cl_4$, C_2HCl_5, C_2Cl_6, C_6Cl_6; Verbb., die alle schon früher, mit Ausnahme von $C_2H_2Cl_4$ und C_2HCl_5, beim Überleiten der Ausgangsprodd. durch glübende Rohre erhalten worden sind. Als Endprodd. beim Durchgang des elektrischen Bogens durch Tetrachlorkohlenstoff und Chlf. entstehen Hexachlorbzl., Kohle und Cl_2, event. HCl: alle anderen Prodd. sind nur Zwischenprodd.; denn bei längerer Chlorierung u. unter dem Einfluß der Wärme entsteht aus diesen stets C_6Cl_6, wie dies schon mehrfach von anderer Seite gezeigt wurde. Bei den Verss. des Vfs. entstand dementsprechend C_6Cl_6 im Verhältnis

zu anderen Prodd. stets in großen Mengen. (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 252—54. 1/7. [14/2.] Warschau.) Byk.

O. F. Tower, *Die Viscosität gewisser alkoholischer Lösungen.* Vf. bestimmte die Viscosität von sehr reinem *Methyl-* und *Äthylalkohol*, sowie von Gemischen dieser Substanzen mit geringen Mengen Wasser. Einen Auszug aus den Versuchsergebnissen gibt die nachstehende Tabelle:

Methylalkohol		Äthylalkohol		Temp.
Gew.-% W.	Viscosität η	Gew.-% W.	Viscosität η	
0,0	0,006 292	0,0	0,013 17	14,53°
1,230	0,006 71	1,876	0,014 43	15°
4,653	0,007 82	6,764	0,016 78	13,23°
11,210	0,009 95	11,104	0,018 91	15°
15,142	0,011 11	12,974	0,019 73	15°

Ferner wurde die Viscosität von Lsgg. einiger Substanzen (*LiCl*, *KJ*, *Harnstoff*, *Benzil*) in Methyl- und Äthylalkohol gemessen, und der Wert des Ausdrucks $\eta'-\eta/\eta c$ verglichen mit dem aus früheren Dampfdruckbestst. erhaltenen Ausdruck $p-p'/pc$. Diese „Viscositätskonstante" nimmt mit der Neigung der gel. Substanz zur Solvatbildung zu und scheint fast unabhängig von Temperaturänderungen zu sein. Schließlich erörtert Vf. noch die sog. „negative Viscosität". (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 833—44. April. [22/2.] Cleveland, Ohio. Western Res. Univ. Morley Chem. Lab.) Bugge.

Hans von Halban und **Wilhelmine Gast**, *Zur Kinetik der Ätherbildung.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **67**. 129; C. **1909**. II. 1186.) Es wurde die Ätherbildung in alkoh. Lsgg. von Benzylbromid, Benzylchlorid, Allylbromid und Äthylbromid bei verschiedenen Tempp. verfolgt. Die Rk. ist erster Ordnung u. stark abhängig von der Temp. Durch W. wird sie beschleunigt. Verss. mit Lsgg. in Aceton machen es wahrscheinlich, daß es sich hierbei nur scheinbar um eine Beschleunigung der Ätherbildung, tatsächlich aber am eine Rk. des W. mit dem Halogenalkyl (Alkoholbildung) handelt. Es ließ sich zeigen, daß die Ätherbildung in neutraler, bezw. saurer Lsg. nicht auf einer Rk. des Halogenalkyls mit dem Alkoxylion, sondern mit dem undissoziierten Alkoholmolekül beruht. (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 593 bis 604. 18/7. [1/5.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) Byk.

James F. Norris, **Muriel Watt** und **Ruth Thomas**, *Über die Reaktion zwischen Alkoholen und wässerigen Lösungen von Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure.* In Fortsetzung der früheren Verss. (Amer. Chem. Journ. **38**. 627; C. **1908**. I. 368) über die Herst. von Haliden durch Einw. von Halogenwasserstoffsäuren auf *Alkohole* sind weitere Ergebnisse erzielt. HJ verhält sich ähnlich wie HBr. Die Struktur des verwendeten Alkohols auf die Reaktivität ist bemerkenswert, mit steigendem Mol.-Gew. nimmt die Ausbeute an Halid in der Paraffinreihe ab. Sekundäre Alkohole reagieren leichter als primäre. Alle untersuchten Alkohole geben Bromide beim Erhitzen mit einem konstant sd. Gemisch von HBr + W., die Bromidbildung kann als qualitativer Nachweis der OH-Gruppe einwertiger Alkohole verwendet werden. Da wss. HJ auch mit Äthern und Estern reagiert, kann diese S. nicht zum Nachweis von OH-Gruppen dienen. HBr reagiert in gleicher Weise nicht mit Äthern und Estern. Die Verss. der HBr-Einw. auf mehratomige Alkohole sind noch nicht abgeschlossen.

Experimenteller Teil. *Allylalkohol* ergibt beim Destillieren von 1 g-Mol. mit 5 g-Mol. eines konstant sd. Gemisches von HCl + W. in 50%ig. Ausbeute *Allylchlorid*. Die Ausbeute an *Allylbromid* ist bei Verwendung von 3 g-Mol. konstant sd. HBr auf 1 g-Mol. reinen A. praktisch theoretisch, die an Jodid 84%. — *Tertiärer Amylalkohol* ergibt im molekularen Verhältnis 1 : 3 destilliert 95% an *Bromid*, 93% an *Chlorid*, mit konz. HCl 98% *Chlorid*. — *n-Octylalkohol* 1 : 4 unter Rückfluß gekocht ergibt 66% *Bromid*, Kp. (korr.) 201—202°. — In gleicher Weise ergibt sekundärer *Octylalkohol* 60% *Bromid* vom Kp. 188—189° (korr.). — *Pentamethyläthanol*, $(CH_3)_3 \cdot C \cdot C(CH_3)_2OH$. Bei Zimmertemp. resultieren bei Verwendung des molekularen Verhältnisses von A. : S. : W. = 1 : 1 : 7,5 16% *Bromid*, beim Erwärmen auf 60° (10 Min.) 25%. — *Cetylalkohol*. Molekulares Verhältnis 1 : 5 ergibt 80% *Bromid*, durch Extraktion mit A. aus dem Reaktionsgemisch extrahiert. — *o-Nitrobenzylalkohol*. HCl wirkt nicht halidbildend. Das *Bromid* resultiert in 85%ig. Ausbeute vom F. 46—47° aus verd. A. — *m-Nitrobenzylalkohol*. HCl wirkt nicht ein. Das *Bromid* resultiert in 64%ig. Ausbeute vom F. 58—59°. — *p-Nitrobenzylalkohol*. HCl wirkt nicht ein. In 99%ig. Ausbeute wird das *Bromid* vom F. 99 bis 100° erhalten. — *Primärer Phenyläthylalkohol*. Mit HCl resultiert sehr wenig Chlorid. Das *Bromid* wird in 86%ig. Ausbeute durch Erhitzen im molekularen Verhältnis 1 : 4 erhalten, Kp_{17} 108—112°. — *Sekundärer Phenyläthylalkohol*. Das durch Schütteln bei Zimmertemp. von 10 g A. mit 75 g HCl (D. 1,1) für 10 Minuten in 75%ig. Ausbeute erhaltene *Chlorid* hat den $Kp._{33}$ 90—91°. Durch Erhitzen mit HCl tritt B. sekundärer Prodd., wahrscheinlich ungesättigter KW-stoffe, ein. Das *Bromid* wird durch Erhitzen (1 : 4) in 95%ig. Ausbeute erhalten. $Kp._{31}$ 106°. — *Primärer Phenylpropylalkohol*. Durch Einw. von HCl entstehen wahrscheinlich ungesättigte KW-stoffe, Chloridbildung ist nicht festgestellt. Das *Bromid* resultiert im Verhältnis 1 : 2 erhitzt in 63%ig. Ausbeute. $Kp._{30}$ 128—129° (korr.). — *Zimtalkohol*. Das *Chlorid* wird in 79%ig. Ausbeute erhalten, F. 8—9°, beim Erhitzen im Verhältnis 1 : 5. Das *Bromid* (1 : 3) resultiert in 93%ig. Ausbeute, F. 18—23°; beim Kochen tritt Zers. ein. — *Glykol*. HCl wirkt nicht ein. Beim Erhitzen mit HBr (1 : 3) sind 36% *Äthylenbromid* erhalten. Bei kurzem Erhitzen ist die B. von Bromhydrin bemerkt. — *Glycerin*. Durch Dest. von Glycerin mit HBr im molekularen Verhältnis 1 : 3 bei 33 mm resultiert ein Prod. vom $Kp._{30}$ 145—147° (korr.). Das erhaltene Prod. ist nicht näher untersucht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1071—79. Mai. [28/2.] Nashville, Tenn. VANDERBILT Univ. Chem. Dept.) STEINHORST.

Hjalmar Johansson, *Über einige aliphatische β-Lactone.* (Vgl. HOLMBERG, JOHANSSON, Ztschr. f. physik. Ch. **79**. 621; **81**. 573; LOVÉN, JOHANSSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1254; C. **1913**. I. 1187; **1915**. II. 527. 528.) Es wird zuerst eine geschichtliche Übersicht über früher bekannte β-Lactone u. Hypothesen über solche gegeben. In einer früheren Mitteilung (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1262; C. **1915**. II. 528) ist über die kinetische Unters. der Zers. von brombuttersaurem Natron in wss. Lsg. u. der dabei gemachten Entdeckung des *β-Butyrolactons* (vgl. nebenstehende Formel) berichtet worden. Dieses wird am besten hergestellt durch sechsstündige Turbinierung einer Lsg. von β-brombuttersaurem Natrium mit Chlf. bei 40°. Die wss. Lsg. wird je nach Bedarf durch Zusatz von wenig Soda neutral gehalten, das Chlf. wird einige Male erneuert. Dann wird mit porösem, neutralem Calciumchlorid getrocknet u. in einem etwas evakuierten App. abdest. Bei Vakuumdest. des Restes wird β-Butyrolacton erhalten (Ausbeute 70%). Es ist eine farblose Fl. von acetonähnlichem Geruch; $Kp._{10}$ 54,5—55°; $D.^{20}$ 1,0555; in allen Verhältnissen mit A., Ä., Aceton, Essigester, Eg., Chlf. u. Bzl. mischbar; wl. in PAe.; 100 ccm W. lösen bei 18° 15,3 g; gibt mit W. oder Alkalien β-Oxybuttersäure, mit NH_3

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ CO—O \end{array}$$

β-Oxybuttersäureamid, $CH_3CH(OH)CH_2CO \cdot NH_2$ (platte Prismen aus W.; F. 84—87°). Eg. wirkt bei gewöhnlicher Temp. nicht auf das Lacton ein, auch nicht in nennenswertem Grade bei 80—90°. Kaliumxanthogenat in wss. Lsg. wird schnell unter B. von β-xanthogenatbuttersaurem Kali, $KO_2CCH_2CH(CH_3) \cdot S \cdot CS \cdot OC_2H_5$, addiert. Die Xanthogenatbuttersäure ist nicht isoliert, sondern als Rohprod. zur Darst. der beiden β-Bisulfiddibuttersäuren, $HO_2CCH_2CH(CH_3) \cdot S \cdot S \cdot (CH_3)CHCH_2CO_2H$, verwendet worden. — *β-Mercaptobuttersäure*, $HO_2CCH_2CH(SH) \cdot CH_3$, ist durch Reduktion von β-Bisulfiddibuttersäure mit Natriumamalgam erhalten worden; farblose, übelriechende, in W. wl. Fl.; $Kp._{10}$ 110—111°; bei längerem Erhitzen mit β-Butyrolacton bis zu 100° addiert sie sich diesem unter hauptsächlicher B. der stereoisomeren β-Sulfiddibuttersäuren, $HO_2CCH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot S \cdot (CH_3)CH \cdot CH_2CO_2H$.

Propiolacton, $\overline{O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO}$, wird durch Mischung von Lsgg. von β-jodpropionsaurem Natrium u. Silbernitrat hergestellt, wobei man einen Nd. von β-jodpropionsaurem Silberoxyd erhält, welches nach 15—25 Min. Umrühren in Jodsilber umgewandelt wird. Nach Abfiltrieren des Jodsilbers wird die Lsg. mit Ä. extrahiert und sorgfältig mit neutralem Calciumchlorid getrocknet; Ausbeute 9%; farblose Fl. von scharfem, aromatischem Geruch; $Kp._{11}$ 51—52°; $D.^{20}$ 1,1545; wird bei längerer Aufbewahrung in eine feste, weiße, amorphe Substanz umgewandelt; gibt mit W. oder Alkalien Hydracrylsäure. — Auf dieselbe Weise wie Propiolacton erhält man *Isobutyrolacton*, $\overline{O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO}$, aus β-jodisobuttersaurem Natrium u. Silbernitrat; Ausbeute 55%; farblose Fl. mit an Essigester u. Aceton erinnerndem Geruch; $Kp._{10}$ 49—50°; $D.^{20}$ 1,053.

Durch die Isolierung der obengenannten Substanzen ergibt sich, daß die *B. von β-Lactonen aus den Salzen β-halogensubstituierter SS. in Wasserlsg.* wahrscheinlich ebenso allgemein ist wie die Entstehung der γ-Lactone unter entsprechenden Umständen, obgleich die β-Lactone wegen ihrer Unbeständigkeit in den meisten Fällen übersehen u. nur ihre Zersetzungsprodd. wahrgenommen worden sind.

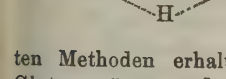
In reiner wss. Lsg. hydrolysieren sich die β-Lactone nach dem monomolekularen Zeitgesetz $\left(\frac{dx}{dt} = k(a-x), t \text{ in Minuten}\right)$; bei Propiolacton ist $k = 0{,}0035$, bei Butyrolacton $k = 0{,}0009$, bei Isobutyrolacton ist $k = 0{,}0039$. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden durch das Vorhandensein von Wasserstoffionen (Salpetersäure) nicht beeinflußt. In alkal. Wasserlsg. erfolgt die Verseifung nach der bimolekularen Gleichung $\left(\frac{dx}{dt} = C(a-x)^2, t \text{ in Minuten}\right)$; bei Propiolacton ist $C = 119$, bei Butyrolacton $C = 50$, bei Isobutyrolacton $C = 140$. Die Verss. sind mit Baryt ausgeführt worden, bei Butyrolacton auch mit Natronlauge, welche dieselbe Reaktionsgeschwindigkeit wie Baryt ergab. Temp. 25°. (Lunds Universitets Årsskrift. N. F. Avd. 2. Bd. **12**. Nr. 8; Kungl. Fysiografiska Sällskapets Handlingar. N. F. Bd. **27**. Nr. 8. [20/5.*] 46 Seiten.) BLOCH.

S. Posternak, *Über die T,7,8- und T,5,6-Isomeren der Stearolsäure.* (Vgl. A. ARNAUD und S. POSTERNAK, C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1245; C. **1910**. II. 193.) Zur Darst. der beiden neuen Isomeren der Stearolsäure sättigt man geschmolzene *Taririnsäure* mit trockenem HJ-Gas, bis 2 Mol. des letzteren aufgenommen sind, und behandelt das Reaktionsprod. mit 30%ig., sd., alkoh. Kalilauge. Man filtriert das abgeschiedene KJ h. ab, entfernt den A. durch Dest. und zers. die Seifen in sd., wss. Lsg. durch verd. H_2SO_4. Man erhält ein öliges Gemisch von Monojodölsäuren und ein krystallinisches Gemenge der 3 isomeren Stearolsäuren, T,7,8, T,6,7 u. T,5,6. Man löst das Reaktionsprod. in 3 Vol. A. und setzt alkoh. n. Natronlauge zu, wodurch die sauren Na-Salze der 3 isomeren Stearol-

säuren abgeschieden werden. Die aus den Na-Salzen durch verd. H_2SO_4 in Freiheit gesetzten SS. werden aus A. umkrystallisiert, wodurch die Taririnsäure entfernt wird. Die Isolierung des T,7,8-Isomeren erfolgt auf dem Wege über das Dijodid. Zur Isolierung der T,5,6-Stearolsäure werden die Mutterlaugen des vorhergehenden Dijodids entjodet, und die jodfreie S. wird in Form ihres sauren Na-Sslzes der fraktionierten Krystallisation unterworfen.

T,7,8-Stearolsäure, farblose, den Krystallen der T,9,10-Stearolsäure zum Verwechseln ähnliche Prismen, F. 49,25°, zeigt, wenn sie in geschmolzenem Zustande auf W. gegossen wird, das gleiche Bild wie die OVERBECKsche Säure. Liefert bei der Oxydation durch rauchende HNO_3 u. a. *Pimelinsäure* u. *7,8-Stearoxysäure*, $C_{18}H_{32}O_4$, gelbe Blättchen, F. 86,5°. — *Dijod-7,8-elaidinsäure*, $C_{18}H_{32}J_2O_2$, Blättchen, F. 68,25°, wl. in k. A. Durch Anlagerung von 1 Mol. HJ und Reduktion des Additionsprod. mittels Zinkstaub und Essigsäure erhält man aus der T,7,8-Stearolsäure die *Δ7,8-Elaidinsäure*, $C_{18}H_{34}O_2$, längliche Blättchen, F. 45,5°, gleichen den Krystallen der gewöhnlichen *Δ9,10*-Elaidinsäure. — *7,8-cis-Dioxystearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_4$. Nadeln, F. 96,5°. — *T,5,6-Stearolsäure*, stearinsäureähnliche Blättchen, F. 52,5°, l. in allen Lösungsmitteln der Fettsäuren. Liefert bei der Oxydation durch rauchende HNO_3 *Tridecylsäure*, $C_{13}H_{26}O_2$, F. 39°, und *5,6-Stearoxysäure*, $C_{18}H_{32}O_4$, F. 94°. — *Dijod-5,6-elaidinsäure*, $C_{18}H_{32}J_2O_2$, Nadeln, F. 52°, gibt im Gegensatz zur Taririnsäure mit A. keine übersättigten Lsgg. — *Δ5,6-Elaidinsäure*, $C_{18}H_{34}O_2$, rhombische Blättchen, F. 47,5°. — *Dioxy-5,6-stearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_4$, Nadeln aus Ä., F. 94°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 944—46. [19/6.*].) DÜSTERBEHN.

P. E. Verkade, *Über Glutaconsäure.* I. (Vgl. THORPE, Journ. Chem. Soc. London **103**. 1752; C. **1914**. I. 129.) Die Unterss. des Vfs. über die Best. der Hydratationskonstante der Glutaconsäure ergaben Abweichungen vom n. Verlauf des Hydratationsvorganges, die sich durch die Beobachtungen von THORPE in einfacher Weise erklären lassen. Eine echte Methylengruppe ist in den Derivaten der Glutaconskure, $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot COOH$, nicht vorhanden. Ein H-Atom dieser Gruppe ist beweglich und steht unter dem Einfluß sowohl des *α*-, wie des *γ*-C-Atoms, was am besten durch die nebenstehende Formel zum Ausdruck kommt. Die Doppelbindung ist also „schwebend". Vf. versuchte nun, für die nach verschiedenen bekannten Methoden erhaltene Glutaconsäure einen Identitätsbeweis zu liefern. Die Glutaconsäure müßte, wenn die Annahme einer „schwebenden" Doppelbindung richtig wäre, eine andere Reaktionsgeschwindigkeit zeigen, als eine Verb. mit gewöhnlicher Doppelbindung. Reduktionsverss. von *Glutacon- und Aconitsäure* nach PAAL, SKITA und WILLSTÄTTER ergaben tatsächlich im Vergleich mit anderen ungesättigten SS. abweichende Reduktionsgeschwindigkeiten. — *Darst. der Glutaconsäure.* Die Verseifung des bei der Darst. der S. nach CONRAD und GUTHZEIT erhaltenen Dicarboxylglutaconsäureesters mit Alkali begegnet nach GUTHZEIT und BOLAM (Journ. f. prakt. Ch. [2] **58**. 407) Schwierigkeiten. Gute Resultate erhielt Vf. bei der Verseifung des Esters mit HCl (7-stünd. Kochen des Esters mit 10%ig. HCl und A.). F. der Glutaconsäure (aus Ä. + Bzl. oder aus der äth. Lsg. mit PAe.), 136—138°. Auch die Methode von MORGENSTERN-ZERNER lieferte eine S. vom F. 135—137°. Die Glutaconsäure vom gleichen F. wurde auch bei Anwendung der Methoden von BUCHNER (LIEBIGS Ann. **273**. 238) u. a. erhalten. Bei jeder Darstellungsmethode wurde geprüft, ob eine isomere Glutaconsäure anwesend ist, jedoch ohne Resultat. Der F. der Glutaconsäure ändert sich auch nach Mo-naten nicht. Beim Eindampfen der wss. Lsg. scheint die S. teilweise zu verharzen. Mit FCl_3 in A. liefert die S. keine Färbung, in wss. Lsg. erscheint eine Braun-



färbung; die Färbung ändert sich nicht beim Erhitzen. — Durch $^1/_2$-stünd. Erhitzen von *Na-Formylessigester* in A. mit Cyanessigester erhielt Vf. ein Öl, welches sämtliche Eigenschaften des *α-Cyanglutaconsäureesters* (vgl. GUTHZEIT, EYSSEN, Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 34; C. **1909** II. 1318) besaß. Dem Ester kommt wahrscheinlich die Formel I. zu. Bei der Verseifung des Esters wird NH_3 abgespalten, wobei wahrscheinlich Äthoxy-*α*-pyronderivate entstehen. — Verss. zur Kondensation von Na-Formylessigester mit Malonsäure zu Isoaconitsäureester führten nicht zum Ziele. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **24**. 955—67. 18/12. 1915 Delft. Sep.) SCHÖNFELD.

I.

P. E. Verkade, *Über Glutaconsäure.* II. (Vgl. vorst. Ref.) Die elektrische Leitfähigkeit einer *Glutaconsäure*lsg. war nach 5 Stdn. noch vollständig unverändert. Dissoziationskonstante: $K._0$ $1{,}71 \cdot 10^{-4}$; $K._{25}$ $1{,}76 \cdot 10^{-4}$; $K._{45}$ $1{,}64 \cdot 10^{-4}$. Die Glutaconsäure schließt sich, wenn auch nicht vollkommen, den *„trans"*-Säuren an. Durch Belichtung von Glutaconsäure, bezw. einer Glutaconsäurelsg. wurde keine Veränderung hervorgerufen. — *Hg-Verb.* (I.) aus der S. u. Hg-Acetat in W. (die fraktionierte Fällung mit Hg-Acetat führte zu identischen Präparaten); weißes Pulver; unl. in W.; l. in verd. Alkali ohne Abscheidung von HgO. Durch Einleiten von H_2S in die alkal. Lsg. des Hg-Salzes, Ansäuern mit HCl usw. wurde *β-Oxyglutarsäure* gewonnen. — *α,β-Dibromglutarsäure*, B. durch Bromieren von Glutaconsäure in Chlf. am Sonnenlichte; Krystalle, F. 152°; gut l. in W. und Ä., wl. in Chlf., swl. in PAe., Bzl. Auch in wss. Lsg. nimmt Glutaconsäure recht schnell Br auf, dagegen sehr langsam in Eg. oder Chlf. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **24**. 1527—39. 8/4. Delft. Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

I.

Wilhelm Schneider, *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Traubenzucker.* Der Vf. erhielt sowohl aus dem Senfölglykosid Sinigrin (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2225; C. **1914**. II. 17) als auch aus diesem der Konstitution nach nahe verwandten synthetisierten Thiourethanglykosiden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1258. 2218; C. **1914**. I. 1995; II. 16) beim hydrolytischen Zerfall eine geschwefelte Zuckerverb., welche sich in Form ihres Silbersalzes isolieren ließ. — Diese Silberverb. wurde nach ihrer Entstehungsweise, ihren Eigenschaften und ihrer Zus. als *Thioglucosesilber*, $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot SAg$, d. h. als Silbersalz eines Traubenzuckers aufgefaßt, welcher am aktiven Aldehyd-Kohlenstoffatom statt der Hydroxylgruppe eine Sulfhydrylgruppe besitzt. Nun versuchte der Vf., die dieser Silberverb. zugrunde liegende Thioglucose auf einfachere Weise herzustellen, nämlich durch direkte *Einw. von Schwefelwasserstoff* auf die Aldehydgruppe des *Traubenzuckers*. Die beiden Stoffe reagieren bei mehrtägiger Einw. in alkoh. Lsg. in geringem Grade miteinander; nach Entfernen des Schwefelwasserstoffs erhält man auf Zusatz von ammoniakal. Silberlsg. einen geringen gelben bis gelblichbraunen, flockigen Nd., welcher sich leicht in W. l. und in seinen Eigenschaften dem früher beschriebenen Thioglucosesilber gleicht. Besser läßt sich die Rk. bei Anwendung von Pyridin als Lösungsmittel durchführen. Wasserfreies *Pyridin* l. bei 22° und 750 mm Druck etwa 4 Gewichtsprozente trockenen *Schwefelwasserstoff*. Das gel. Gas läßt sich aus dem Pyridin wieder vollständig entfernen, wenn man die Lsg. im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bis zum Überdest. eines kleinen Teiles

des Lösungsmittels gelinde erwärmt. Das zurückbleibende Pyridin ist dann völlig schwefelfrei, vorausgesetzt, daß die Pyridinschwefelwasserstofflsg. von Anfang an vor der Berührung mit Luftsauerstoff peinlich bewahrt und so Polysulfidbildung vermieden wird.

Bezüglich der Art und Anordnung der Durchführung des Vers. sei auf das Original verwiesen. Die Einw. führt nach der Analyse der Silberverb. nicht, wie zunächst erwartet wurde, in einfacher Weise zur B. einer Monothioglucose von der oben angegebenen Formel, sondern ein Teil der gebildeten Monothioglucose reagiert anscheinend mit einem zweiten Molekül Schwefelwasserstoff, höchstwahrscheinlich unter Ersatz eines zweiten Sauerstoffatoms des Glucosemoleküls durch Schwefel. Die entstandene Dithioglucose dürfte nur eine Sulfhydrylgruppe besitzen, denn sie ist nur imstande, ein Atom Silber zu binden, wie sich aus der Zus. des Gemisches ergibt. Danach ist anzunehmen, daß das zweite in das Traubenzuckermolekül eintretende Schwefelatom die Stelle des γ-Oxydsauerstoffes in der TOLLENSschen Glucoseformel einnimmt, so daß vermutlich eine *Dithioglucose* von der Formel $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot \underbrace{CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH}_{S}\cdot SH$ entsteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1638—43. 22/7. [26/6.] Chem. Inst. Univ. Jena.) BLOCH.

Ugo Lombroso, *Über die enzymatische Wirkung von Blut auf Glucose. I. Zersetzung und Kondensation von Glucose durch normales Blut.* Frisch entnommenes Blut wurde defibriniert und mit 0,5—1% Glucose versetzt und nach Toluolzusatz im Thermostaten bei 38° gehalten. Von Zeit zu Zeit wurde eine Probe von ca. 20 ccm entnommen, mit dem 6-fachen Volumen W. verd., nach dem Aufkochen mit ca. 60 ccm kolloidaler Fe-Lsg. versetzt, mit Na_2CO_3 gefällt und filtriert. Im klaren, farblosen Filtrate wird das Reduktionsvermögen bestimmt. Aus den erhaltenen Resultaten lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Zu n. Blut zugesetzte Glucose nimmt nach kurzer Zeit merkbar ab, jedoch ist diese Abnahme nicht nur auf einfache Zers. zurückzuführen, sondern auch auf eine mögliche molekulare Umlagerung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 736—41. 4/6.) GRIMME.

Ugo Lombroso, *Über die enzymatische Wirkung von Blut auf Glucose. II. Zersetzung und Kondensation von Glucose durch Blut, welches mit oder ohne Glucose in der überlebenden Pankreasdrüse kreist.* (I. Mitteilung: vgl. das vorsteh. Ref.) Die Verss. hatten folgende Resultate: kreist Glucose mit Blut in der Pankreasdrüse, so wird Glucose verzehrt. Die glucolytische Kraft ist so stark, daß schon in wenigen Stunden eine erhebliche Glucoseabnahme zu bemerken ist. Blut, welches die Pankreasdrüse durchströmt hat, beladet sich mit glucolytischer Kraft, so daß es später zugesetzte Glucose zersetzt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 802—6. 18/6.) GRIMME.

Em. Bourquelot und **A. Aubry**, *Biochemische Synthese einer Galaktobiose.* Bekanntlich entsteht bei der Einw. von Emulsin auf eine konz. Lsg. von d-Glucose eine Hexobiose, die Gentiobiose. In analoger Weise vereinigen sich 2 Mol. d-Galaktose unter dem Einfluß von Emulsin, bezw. einem im Emulsin enthaltenen besonderen Enzym, zu einer Galaktobiose. Zur Darst. dieser Galaktobiose ließen Vff. 6 g Emulsin 5 Monate und 12 Tage auf 1200 ccm einer bei 20° gesättigten, wss. Galaktoselösung einwirken, wobei das Drehungsvermögen von +58° 4′ auf +55° 28′ sank. Es gelang nicht, die Verb. in reiner, krystallinischer Form zu isolieren, weshalb ihre Eigenschaften auf indirektem Wege ermittelt werden mußten. — Wie die übrigen reduzierenden Hexobiosen bildet die neue Galaktobiose ein in h. W. l. Osazon. Lebhaft gelb gefärbte Nadeln aus sd. W., die sich beim Trocknen

im Vakuum dunkelbraun färben, beim Zerreiben aber ein gelbes Pulver bilden welches im Capillarrohr bei 100° braun wird, bei 114° zu erweichen beginnt und bei 126,7° (korr.) schm., nach vorausgegangenem 3-stünd. Trocknen bei 90° und 4-stünd. Trocknen bei 100° erst bei 115° braun wird, weiterhin erweicht und bei 126,7° schmilzt. 1 g Galaktobiose reduziert FEHLINGsche Lsg. in dem Maße wie 0,584—0,625 g Galaktose. Die Hydrolyse der Galaktobiose durch 3%ig. H_2SO_4 bei 106° führt zur B. von Galaktose. In gleichem Sinne, freilich wesentlich langsamer, verläuft die Hydrolyse einer verd. Lsg. von Galaktobiose durch Emulsin. Das Drehungsvermögen der Galaktobiose beträgt bei 19° in wss. Lsg. +54° 1′, in 90%ig. A. +39° 3′, in 40%ig. A. +49° 18′. (C. d. r. l'Acad. des sciences **163** 60—62. [17/7.*]; Journ. Pharm. et Chim. [7] **14**. 65—78. 1/8.) DÜSTERBEHN.

G. Quagliariello und **C. Ventura**, *Untersuchungen über die Schnelligkeit der Zersetzung von Lactose durch „bulgarisches Ferment“.* Das bulgarische Ferment invertiert Milchzucker und zers. die beiden Spaltungsprodd. Glucose u. Galaktose zu Milchsäure neben Spuren Bernstein-, Essig- u. Ameisensäure. Zur Feststellung der Schnelligkeit der Zers. wurden Milchzuckerlsgg. in RINGERscher Lsg. nach Zusatz von 1% Pepton mit Bakterienkulturen besät, weitere Verss. wurden mit Milch und Milchserum ausgeführt. Die Steigerung der Säurebildung wurde titrimetrisch bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind in Tabellen zusammengestellt, betreffs derer auf das Original verwiesen wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 751—57. 4/6. Neapel. Physiol. Inst. d. Univ.) GRIMME.

G. Quagliariello und **C. Ventura**, *Untersuchungen über die Schnelligkeit der Zersetzung von Lactose durch „bulgarisches Ferment“. II.* (I. Mitteilung vgl. das vorsteh. Ref.) Die Fortsetzung der Verss. ergab, daß die durch bulgarisches Ferment bewirkte Milchsäuregärung nicht ein einfacher enzymatischer Vorgang ist, sondern in der Hauptsache auf biologische Funktionen zurückzuführen ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 793—98. 18/6. Neapel. Physiol. Inst. d. Univ.) GRIMME.

L. Balbiano, *Studie über die Graphitsäure.* Die Unterss. wurden an Graphitsäuren u. Graphitoxyden angestellt, welche nach verschiedenen Verff. aus Ceylon-, Pinerolo- und einem künstlichen Achesongraphit erhalten worden waren. Diese Prodd., welche sich je nach dem benutzten Ausgangsmaterial u. Darstellungsverf. nur der Farbe nach voneinander unterscheiden, aber die gleiche Zus. besitzen und gemeinsam die Eigenschaft zeigen, beim raschen Erhitzen zu verpuffen, sind nichts anderes als Absorptionsprodd. von Graphit, CO, CO_2 und W., deren Zus. in den engen Grenzen von $C_{13}H_4O_7$ u. $C_{14}H_4O_7$ schwankt. Ihre B. u. Zers. vollzieht sich in folgendem Sinne:

$$10\,C + 2\,H_2O + 2\,CO_2 + CO \rightleftharpoons C_{13}H_4O_7;\quad 11\,C + 2\,H_2O + 2\,CO_2 + CO \rightleftharpoons C_{14}H_4O_7.$$

Die Prodd. besitzen weder Säure-, noch Chinoncharakter u. wären besser als gelber, grüner und schwarzer *Hydrocarboxygraphit* zu bezeichnen. Die Zers. der Graphitsäuren und Graphitoxyde in Graphit, CO_2, CO u. H_2O vollzieht sich unter dem Einfluß von Hitze, Barytwasser, Hydroxylamin und $SnCl_2$; im letzteren Falle hält der entstehende Graphit Zinn hartnäckig zurück. Die Analysen wurden in der Weise durchgeführt, daß zur Vermeidung der Verpuffung die Prodd. zuerst im Vakuum langsam bis auf 200° erhitzt, die entweichenden Gase gemessen u. darauf die Graphitrückstände verbrannt wurden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 191 bis 203. Juni. [2/3.] Turin. Lab. f. organ. Chem. d. Polytechnik.) DÜSTERBEHN.

Lotte Pusch, *Über die Zeitreaktion bei der Neutralisation der Kohlensäure und die wahre Dissoziationskonstante der Kohlensäure.* Um die Zeitreaktion bei der

Neutralisation der Kohlensäure zu bestimmen, wurden Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen. Dabei wurde, als für die Geschwindigkeit der Rk. bestimmend, die gleiche Reaktionsgleichung gefunden, die A. THIEL auf anderem Wege (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 241; C. **1913**. I. 997) aufgestellt hat, nämlich die Gleichung: $OH' + CO_2 \longrightarrow HCO_3'$. Bei den Messungen in reiner S. konnte keine Veränderung der Leitfähigkeit mit der Zeit beobachtet werden. Dieser Widerspruch wurde dahin aufgeklärt, daß die Rk.: $OH' + CO_2 \longrightarrow HCO_3'$ durch die anwesenden H-Ionen sehr beschleunigt wird, so daß eine Zeitreaktion nicht mehr meßbar ist. Die katalytische Wrkg. der H-Ionen findet sich in gleicher Weise bei der Umwandlung der γ-Oxyfettsäuern in Lactone und bei der Inversion des Rohrzuckers. Bei den Leitfähigkeitsmessungen in Kohlensäurenatronlauge wurde beobachtet, daß die Neutralisation allmählich vor sich ging. Die Geschwindigkeitskonstante wurde aus der auch von THIEL aufgestellten Gleichung berechnet, sie wurde proportional den Konzentrationen von S. u. Base, umgekehrt proportional der Bicarbonatmenge gefunden. Im Mittel betrug sie bei 0° 0,043. Verss., die mit Ammoniak, schwefliger S. und Essigsäure gemacht wurden, zeigten keinen derartigen Effekt. Die Neutralisation ging bei allen momentan vor sich. Es gelang, mit Hilfe des Reststromes die Konzentration der undissoziierten Moleküle der Kohlensäure zu bestimmen und daraus die wahre K. aus $k_w = \frac{[H][HCO_3]}{[HCO_3]}$ zu $k = 7{,}42 \cdot 10^{-4}$ zu berechnen. Die Restströme von Kohlensäure u. Essigsäure wurden verglichen und auch auf diesem Wege die K. der Kohlensäure größer als die der Essigsäure gefunden. Dadurch wurde die OSTWALDsche Theorie von der Abhängigkeit der Affinitätsgröße von der Konstitution der Radikale aufs neue bestätigt: Der Ersatz des CH_3 der Essigsäure durch das negativierend wirkende OH der Kohlensäure bedingt eine größere Affinitätskonstante der letzteren. (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 206—12. 1/6. [13/4.] Physik.-chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BYK.

Lotte Pusch, *Nachtrag zu meiner Arbeit: Über die Zeitreaktion bei der Neutralisation der Kohlensäure und die wahre Dissoziationskonstante der Kohlensäure.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. begründet ihre Angabe, daß die Kohlensäure eine stärkere S. sei als die Essigsäure, genauer. (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 293. 1/8. [10/6.] Berlin. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) BYK.

J. Chandler und **S. F. Acree**, *Über die Reaktionen der Ionen und Molekeln von Säuren, Basen und Salzen. I. Über die Reaktion von Natrium-1-phenyl-3-thiourazol- und Äthyljodid in absolutem Äthylalkohol bei 25°.* Die Unters. der Ionisation und Reaktionsgeschwindigkeit von Lsgg. von Natrium-1-phenyl-3-thiourazol und Äthyljodid in absol. A. bestätigt die früheren Studien von NIRDLINGER, ROGERS u. ACREE (Amer. Chem. Journ. **49**. 116; C. **1913**. I. 1283) über das gleiche Thema. Vff. finden, daß sowohl Urazolionen wie nicht ionisiertes Urazolsalz mit dem Äthyljodid mit den Geschwindigkeiten $K_i = 0{,}43$ und $K_m = 0{,}16$ reagieren, während NIRDLINGER u. ROGERS die Werte $K_i = 0{,}43$ und $K_m = 0{,}17$ erhielten. Die Ergebnisse stehen mit den gesamten früheren Unterss. der Vff. in Übereinstimmung. Die Salzkatalyse durch zugesetztes NaJ ergab sich als n., indem die Geschwindigkeitsänderung der Rk. sehr nahe mit derjenigen übereinstimmte, die nach dem experimentellen Befunde der Vff. berechnet ist, daß das NaJ die Ionisation des Natriumurazols gemäß ARRHENIUS' Theorie der isohydrischen Lsgg. ändert. (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 607—23. 18/7. 1916. [5/9. 1915]. Univ. Wisconsin. Dept. of Chemistry of Forest Products.) BYK.

Angelo Knorr, *Die Iminoester der Rhodanverbindungen.* Nach PINNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**. 1082) bilden sich bei der Einw. von Salzsäuregas auf Rhodan-

ester bei Ggw. von absol. A. keine den Iminoestern entsprechende Prodd. Im Gegensatz zu dieser Angabe fand Vf., daß man ebenso glatt wie an gewöhnliche Nitrile auch an solche der allgemeinen Formel $R^1 \cdot S \cdot CN$, also an die Rhodanester, Alkohole und Chlorwasserstoff anlagern kann, wobei die *Chlorhydrate von Alkyl-*, bezw. *Arylthiolkohlensäureiminoestern*, $R^1S \cdot C(:NH,HCl) \cdot OR^2$, entstehen. Diese Verbb. sind als Iminoderivate der Monothiolkohlensäure, $HS \cdot CO \cdot OH$, zu betrachten. Sie sind weiße, gut krystallisierende, in reinem Zustand geruchlose Körper, welche sich noch wesentlich leichter zers. als die gewöhnlichen Iminoesterchlorhydrate. Schon bei längerem Stehen — besonders im Vakuum — noch leichter beim Erwärmen spalten sie Chloralkyl ab und gehen in die zugehörigen *Alkylthiolkohlensäureamide*, $R^1S \cdot CO \cdot NH_2$, welche als *Aminothiolameisensäureester* in der Nomenklatur geführt werden. Der Zerfall der Alkylthiolkohlensäureiminoesterchlorhydrate tritt um so leichter ein, je kleiner das Mol. des entstehenden Chloralkyls ist. — In W. u. A. sind die Chlorhydrate spielend l., doch tritt rasch Zers. der Lsgg. ein. So scheidet sich z. B. aus der k. wss. Lsg. des Chlorhydrats von Methylthiolkohlensäureiminoäthylester schon nach wenigen Minuten eine Gallerte von Methylthiolkohlensäureamid („Aminothiolameisensäuremethylester"), $CH_3S \cdot CO \cdot NH_2$, ab. In Ä. und Bzl. sind die Chlorhydrate unl., erwärmt man jedoch die benzol. Suspension, so erhält man rasch eine klare Lsg., aus welcher beim Erkalten ebenfalls das entsprechende Amid auskrystallisiert. Das entweichende Chloralkyl kann man beim Austreten aus einer Capillare an der grüngesäumten Flamme nachweisen. — Wegen ihrer Empfindlichkeit ist bei der Darst. der Alkylthiolkohlensäureiminoestersalze mit besonderer Sorgfalt W. auszuschließen, auch ein Überschuß von Chlorwasserstoff oder A. als schädlich tunlichst zu vermeiden. — Die zweckmäßigste Darstellungsweise wird unter Skizzierung der angewandten Vorrichtung eingehend beschrieben. — Die von Ä. und HCl befreiten Chlorhydrate sind nicht mehr hygroskopisch und geben bei sofortiger Analyse stimmende Werte.

Methylthiolkohlensäureiminoäthylesterchlorhydrat, $C_4H_{10}ONClS = CH_3S \cdot C(OC_2H_5):NH,HCl$; aus 1 Mol. Methylrhodanid + 1 Mol. HCl + 1 Mol. A., Nadeln; zers. sich unter Aufschäumen bei 84—85° unter B. von Chloräthyl u. Methylthiolkohlensäureamid. — *Äthylthiolkohlensäureiminoäthylesterchlorhydrat*, $C_5H_{12}ONClS$; Nadeln; Zers.-Punkt 74—75°; spaltet sich in Chloräthyl und Äthylthiolkohlensäureamid. — *Phenylthiolkohlensäureiminoäthylesterchlorhydrat*, $C_9H_{12}ONClS = C_6H_5S \cdot C(OC_2H_5):NH,HCl$; aus Rhodanbenzol und äthylalkoh. HCl; Nadeln; Zers.-Punkt 72—74° unter B. von Chloräthyl u. Phenylthiolkohlensäureamid. — *Phenylthiolkohlensäureiminoisobutylesterchlorhydrat*, $C_{11}H_{16}ONClS = C_6H_5S \cdot C(OC_4H_9):NH,HCl$; aus Rhodanbenzol mit HCl u. trockenem Isobutylalkohol bei 0°; ziemlich beständige Nadeln; Zers.-Punkt 109—110°. — *Methylthiolkohlensäureiminomethylesterchlorhydrat*, $CH_3S \cdot C(OCH_3):NH,HCl$; aus Methylrhodanid u. methylalkoh. HCl; Prismen; Zers.-Punkt 60—62°; Zers.-Prodd. Chlormethyl u. Methylthiolkohlensäureamid. — *Äthylthiolkohlensäureiminomethylesterchlorhydrat*, $C_2H_5S \cdot C(OCH_3):NH,HCl$; aus Äthylrhodanid und methylalkoh. HCl; zers. sich bei 48—49° in Chlormethyl u. Äthylthiolkohlensäureamid. — *Isobutylthiolkohlensäureiminoäthylesterchlorhydrat*, $C_4H_9S \cdot C(OC_2H_5):NH,HCl$; aus Isobutylrhodanid und äthylalkoh. HCl; Zers.-Punkt 76°, wobei Isobutylthiolkohlensäureamid entsteht.

Die *freien Alkyl-(Aryl-)thiolkohlensäureiminoester* sind wesentlich beständiger als ihre Chlorhydrate und lassen sich unzers. im Vakuum dest. Man erhält sie, wenn man ihre Chlorhydrate in Ä. suspendiert und mit 33%ig. wss. Kaliumcarbonatlsg. durchschüttelt. Es sind wasserhelle, leicht bewegliche, brennbare Fll. von schwachem Geruch. — *Methylthiolkohlensäureiminoäthylester*, C_4H_9ONS; $Kp._{25}$ etwa 56°; ferner wurde analysiert *Phenylthiolkohlensäureiminoisobutylester*, $C_{11}H_{15}ONS$.

Der Vf. empfiehlt weiter die Darst. der *Alkyl-(Aryl-)thiolkohlensäureamide*

(*Aminothiolameisensäureester*) auf dem Weg über die Iminoester aus den Rhodaniden. Man erhitzt die Chlorhydrate der Iminoester, am besten die leicht in befriedigender Ausbeute rein zu erhaltenden Äthylester, auf dem Wasserbad und erhält die Amide sofort rein oder kann sie aus Bzl., A. oder Lg. umkrystallisieren; beim Umkrystallisieren aus h. W. erleiden sie Zers., in k. W. sind sie unl. — *Methylthiolkohlensäureamid* („*Aminothiolameisensäuremethylester*"), $CH_3S \cdot CO \cdot NH_2$; Prismen; F. 107°; ll. in Ä. und A., wl. in Bzl. und Lg. — *Äthylthiolkohlensäureamid*, („*Thiourethan*, *Aminothiolameisensäureäthylester*"), $C_2H_5S \cdot CO \cdot NH_2$; Blätter (aus W. oder A.); F. 104°. — *Isobutylthiolkohlensäureamid* („*Aminothiolameisensäureisobutylester*"), $C_6H_{11}ONS = C_4H_9S \cdot CO \cdot NH_2$; glashelle Blätter (aus Bzl.); F. 102°. — *Phenylthiolkohlensäureamid* („*Aminothiolameisensäurephenylester*"), $C_7H_7ONS = C_6H_5S \cdot CO \cdot NH_2$; Blätter (aus Bzl. oder W.); F. 96—98°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1735—40. 22/7. [4/7.] I. Chem. Inst. Univ. Jena.) BLOCH.

Rasik Lal Datta und **Jogendra Kumar Chondhury**, *Halogenisierung.* Teil X. *Die Verwendung von Chlorsäure als Reagens in der organischen Chemie.* Die Herstellung organischer Chlorate ist nur in wenigen Fällen versucht. Chlorate sind hergestellt durch direkte Einw. von Chlorsäure auf organische Basen oder durch Umsetzung des Hydrochlorids der Base mit $AgClO_3$. Aliphatische Basen geben leicht die Chlorate, während bei aromatischen Basen öfter Oxydation eintritt. Jodderivate der aromatischen KW-stoffe ergeben leicht Jodoxyverbb. Die Chlorate bilden in trockenem Zustande explosive oder unstabile Verbb. Zur Analyse müssen die Verbb. mit großen Mengen pulverisiertem Kupferoxyd gemischt werden.

Experimenteller Teil. Geringe Mengen $HClO_3$ ergeben mit Anilin *Anilinschwarz* in quantitativer Ausbeute. Mit überschüssiger $HClO_3$ resultiert ein noch zu untersuchendes Gemisch von Chlorchinonen. — *o-Toluidinchlorat*, $C_7H_9N \cdot HClO_3$. Zu überschüssigem o-Toluidin wird langsam bis zur Krystallbildung $HClO_3$ gegeben. Die abgesaugten mit Ä. und Bzl. gewaschenen Krystalle ergeben aus A. weiße Platten, unstabil an der Luft unter B. eines schwarzen Produktes. Explosionspunkt 88°. Mit überschüssiger S. wird ein noch nicht näher untersuchtes Prod. gebildet. Durch allmähliche Zers., sowie durch längere Einw. von $HClO_3$ auf o-Toluidin unter Kühlen entsteht ein von o-Toluidinschwarz verschiedenes Prod. — *p-Toluidinchlorat*, $C_7H_9N \cdot HClO_3$. Die Rk. wird in Ä. ausgeführt. Durch Verdunsten des Ä. resultieren lange, weiße Krystalle, die mit Ä. und Bzl. gewaschen u. aus A. umkrystallisiert werden. Explosionspunkt 125° unter B. weißer Dämpfe, die leicht Feuer fangen. An der Luft tritt allmählich Zers. des Salzes ein. Der analog aus dem o-Toluidin erhaltene schwarze Farbstoff ist in Unters. — *p-Phenylendiaminchlorat.* Es entsteht ein noch nicht untersuchter schwarzer Farbstoff. — m-Phenylendiaminhydrochlorid ergibt mit $AgClO_3$ einen grauschwarzen Farbstoff. — *Benzylaminchlorat*, $C_7H_9N \cdot HClO_3$. Krystalline Platten, l. in W. und A., unl. in Ä. und Bzl., hygroskopisch, F. 110,5°. — *Benzylmethylaminchlorat*, $C_6H_5CH_2NHCH_3 \cdot HClO_3$. Das Gemisch der äquivalenten Mengen von Base und S. wird 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann im Exsiccator abgekühlt. Die feste M. wird durch Waschen mit Ä., sowie Krystallisation aus A. gereinigt, F. 59—60°. Löslich in W. und A., unl. in Ä. und Bzl. — *Benzyläthylaminchlorat*, $C_6H_5CH_2 \cdot NHC_2H_5 \cdot HClO_3$. Analog der vorstehenden Verb. Krystalle vom F. 81,5°. Fängt leicht Feuer. Sll. in W. und A., unl. in Ä. und Bzl. — *Piperazinchlorat*, $C_4H_{10}N_2 \cdot 2HClO_3$. B. aus Piperazinhydrochlorid und $AgClO_3$. Im Exsiccator über H_2SO_4 kleine, weiße, glänzende Krystallplatten, die leicht Feuer fangen. Zers.-Punkt 98—100° (ohne Explosion). — *Äthylendiaminchlorat*, $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2HClO_3$. Durch Neutralisieren der Base mit $HClO_3$ u. Einengen der Lsg. bis zur Krystallbildung resultieren glänzende, weiße, flache Krystalle vom Zers.-Punkt bei 150°.

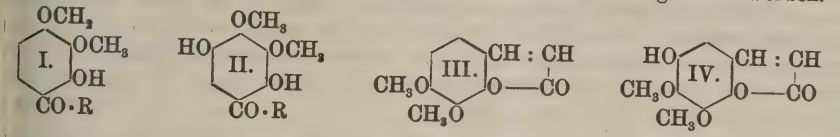
Fängt leicht Feuer, umkrystallisierbar aus W. oder A. — *Guanidinchlorat*, $CN_3H_5 \cdot HClO_3$. B. aus Guanidinsulfat und $Ba(ClO_3)_2$. Weiße Krystalle, Zers.-Punkt bei 148° ohne scharfe Explosion), fängt leicht Feuer. — *Menthylaminchlorat*, $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HClO_3$. B. aus Menthylaminhydrochlorid und $AgClO_3$. Durch Einengen der Lsg. im Vakuum über H_2SO_4. Schöne, reine Krystallnadeln, F. 168°. Nicht entflammbar. — *Pyridinchlorat*, $C_5H_5N \cdot HClO_3$. B. durch Erwärmen der Base und S. auf dem Wasserbade. Krystalle, die nach dem Waschen mit W. aus A. umkrystallisiert werden, F. 147° (unter Zers.). Leicht entflammbar. L. in W. und A., nicht l. in nichtdissoziierten, organischen Lösungsmitteln. Die Krystalle sind weich und bei Berührung seifig und riechen nach Pyridin. — *Chinolinchlorat*, $C_9H_7N \cdot HClO_3$. Analog herstellbar. Die Krystalle werden mit A. und Ä. gewaschen, F. 66—67°. Sehr hygroskopisch, l. in A. u. W., aus welchen es aber nicht gut umkrystallisiert werden kann. — *Tetramethylammoniumchlorat*, $N(CH_3)_4ClO_3$. B. aus Tetramethylammoniumjodid und $AgClO_3$ durch Einengen der Lsg. auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation. Weiße Krystalle, ll. in A. und W., bei 230° tritt Explosion ein. Leicht entzündlich. — *Tetraäthylammoniumchlorat*, $N(C_2H_5)_4ClO_3$. Analog herstellbar. Aus W. oder A., F. (unter Zers.) 223°. — *Tetrapropylammoniumchlorat*, $N(C_3H_5)_4ClO_3$. Analog herstellbar. F. 217° (ohne Zers.). Ll. in W. und A. — *Dimethylphenylbenzylammoniumchlorat*, $N(CH_3)_2(C_6H_5)C_7H_7ClO_3$. B. durch Einengen einer Lsg. von Dimethylphenylbenzylammoniumbromid mit $AgClO_3$ im Vakuum über H_2SO_4. Ohne scharfe Explosion Zers. bei 137° unter B. eines nicht schm. roten Rückstandes, mit H_2SO_4 (konz.) tritt Explosion ein. Beim Stehen bei Zimmertemp. tritt Zers. zu einer grauen Masse ein. — *Diäthylphenylbenzylammoniumchlorat*, $N(C_2H_5)_2C_6H_5C_7H_7ClO_3$. B. aus dem Chlorid der Base und $AgClO_3$. Weiße Krystalle vom F. 77°, durch stärkeres Erhitzen bis auf 125° tritt Zers. unter Schäumen ein. L. in A. und W. An der Luft tritt teilweise Zers. ein. — *Trimethylsulfinchlorat*, $S(CH_3)_3 \cdot ClO_3$. B. aus Trimethylsulfinjodid u. $AgClO_3$ durch Einengen auf dem W.-Bade. Aus W. umkrystallisierbar, Explosionspunkt 170°. Die Verb. ist hygroskopisch und verflüssigt sich an der Luft.

Über die Oxydation organischer Jodverbb. mit Chlorsäure. *Jodoxybenzol*, $C_6H_5JO_2$. B. durch Oxydation von Jodbenzol mit $HClO_3$ (konz.). Nach 2 Tagen werden Krystalle gebildet, die nach dem Waschen mit A., in welchem die Verb. unl. ist, weiße Krystalle geben. Bei 227—228° tritt Explosion ein. — *o-Jodoxytoluol*, $CH_3 \cdot C_6H_4JO_2$. B. aus o-Jodtoluol und $HClO_3$ (konz.), Zers.-Punkt 210°. — *p-Jodoxytoluol*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot JO_2$. B. analog den vorstehenden Verbb., Zers.-Punkt 229°. — *Jodoxy-m-xylol*, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}(JO_2)^4$. Krystalle aus Jod-m-xylol u. $HClO_3$ (konz.), Explosionspunkt 193°. — *Jodoxy-o-xylol*, $C_6H_3(CH_3)_2^{1,2}(JO_2)^4$. Gelbe Krystalle aus Jod-o-xylol und $HClO_3$ (konz.), Explosionspunkt 192—193°. — *Jodoxymesitylen*, $C_6H_2(CH_3)_3JO_2$. B. aus Jodmesitylen u. $HClO_3$ (konz.), Zers.-Punkt 194°. — Weitere Unterss. sind im Gange. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1079—86. Mai. [28/2.] Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) STEINHORST.

J. Livingston R. Morgan und **Gustav Egloff**, *Die Eigenschaften von Flüssigkeitsgemischen. II. Gemische von Phenol-Wasser und Triäthylamin-Wasser.* (Vergl. Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 555; C. **1916**. I. 1119.) Die Oberflächenspannung wurde für verschiedene Konzentrationen der Gemische *Phenol-Wasser* und *Triäthylamin-Wasser* bei Tempp. oberhalb u. unterhalb des kritischen Lösungspunktes nach der Tropfengewichtsmethode ermittelt. Die Eigenschaft-Zus.-Kurven sind für diese „gegenseitig löslichen" Systeme typisch; sie sind dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil von geringerer Oberflächenspannung diejenige des anderen so weit herunterdrückt, daß, wenn der Sättigungspunkt der wss. Schicht erreicht ist, die Oberflächenspannung auf einen Wert reduziert ist, der nur wenig von der

Oberflächenspannung des anderen reinen Bestandteils abweicht. Je geringer der zur Sättigung der Wasserschicht erforderliche Betrag ist, um so größer wird die Wrkg. sein. Andererseits ist der Einfluß der Fl. von größerer Oberflächenspannung auf diejenige der anderen äußerst geringfügig; er kann unabhängig von der Konzentration sein oder sich mit ihr unbeträchtlich ändern. Faßt man die Abweichung der Eigenschaft-Zus.-Kurven als Kriterien für die Möglichkeit einer chemischen Verb. der beiden Bestandteile des Gemisches auf, so zeigen Oberflächenspannung und spezifische Kohäsion ein deutliches Maximum bei 8,74% Phenol und 10% Triäthylamin, entsprechend den Verbb. $C_6H_5OH \cdot 55H_2O$ und $(C_2H_5)_3N \cdot 50H_2O$. Die wss. Schicht derartiger Systeme ist als vollständig in eine Verb. umgewandelt zu betrachten; die andere Schicht ist die zweite reine Fl., welche die Verb. gel. enthält und in bezug auf ihre Oberflächenspannung nur wenig dadurch beeinflußt ist. Der kritische Lösungspunkt ist der Punkt, bei dem die Verb. in der zweiten Fl. vollständig mischbar ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 844—57. April. [3/2.] New York, N. Y. Columbia Univ. Chem. Lab.) BUGGE.

G. Bargellini, *Derivate des 1,2,3,4-Tetraoxybenzols.* Vf. hat versucht, für das sogenannte *Apionol* (*vic. Tetraoxybenzol*), das als Grundkörper der verschiedenen, aus ätherischen Ölen isolierten *Apiole* von Wichtigkeit ist, neue synthetische Bildungsweisen aufzufinden. Es ist ihm gelungen, durch Oxydation mit Kaliumpersulfat in verschiedene Derivate des Pyrogallols direkt ein neues Phenolhydroxyl einzuführen, und so zu Derivaten des vic. Tetraoxybenzols zu gelangen. Durch Oxydation des *2-Oxy-3,4-dimethoxyacetophenons* und des *2-Oxy-3,4-dimethoxybenzophenons* (I.) wurden die entsprechenden Derivate des vic. Tetraoxybenzols (II.) erhalten, weil nach den bisherigen Erfahrungen bei der Persulfatoxydation eines Phenols mit freier p-Stellung stets ein neues Phenolhydroxyl in diese p-Stellung eintritt. Auch bei der Oxydation des *Daphnetindimethyläthers* (III.) entsteht ein neues Phenolhydroxyl. Das auf diese Weise entstehende neue Cumarin (IV.) muß als *Methyläther des Fraxetins* oder eines Isomeren desselben angesehen werden.



Experimentelles. *2-Oxy-3,4-dimethoxyacetophenon* (I., R = CH_3). Aus Pyrogalloltrimethyläther und Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid. Weiße Krystalle, F. 83°. Liefert in alkal. Lsg. mit Kaliumpersulfat bei Ggw. von Ferrosulfat *2,5-Dioxy-3,4-dimethoxyacetophenon*, $C_{10}H_{12}O_5$ (II., R = CH_3). Gelbe Nadeln aus W., F. 119—121; ll. in A., Chlf. und Bzl. Gelb l. in H_2SO_4. — *2-Oxy-3,4-dimethoxybenzophenon* (I., R = C_6H_5). Aus Pyrogalloltrimethyläther u. Benzoylchlorid mit Chlorzink bei 100°. Weißes, krystallinisches Pulver, F. 130 bis 131°. Liefert in alkal. Lsg. mit Kaliumpersulfat *2,5-Dioxy-3,4-dimethoxybenzophenon*, $C_{15}H_{14}O_5$ (II., R = C_6H_5). Ockergelbe, prismatische Krystalle aus W., F. 140 bis 142°; ll. in A., Bzl. und Eg. Gelb l. in konz. H_2SO_4. — *3,4-Dimethoxycumarin (Daphnetindimethyläther)*,, $C_{11}H_{10}O_4$ (III.). Aus Daphnetin in alkal. Lsg. mit Diethylsulfat. Weiße Nadeln aus W., F. 119—121°. Liefert mit Kaliumpersulfat in alkal. Lsg. *5-Oxy-3,4-dimethoxycumarin*, $C_{11}H_{10}O_5$ (IV.). Gelbe Nadeln aus W., F. 184°. (Gazz. chim. ital. **46**. I. 249—55. 18/5. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

R. de Fazi, *Eine neue Reaktion der Aldehyde.* Bisher war noch keine Rk. bekannt, welche die Unterscheidung aliphatischer und aromatischer Aldehyde er-

laubt u. auch von den Aldosen gegeben wird. Eine solche Rk. hat Vf. gefunden *Cyclische Aldehyde* geben mit *Acenaphthen* bei Zusatz einiger Tropfen konz. H_2SO eine rotviolette Färbung, der fast immer eine intensive Grünfärbung vorangeht Die Rk. wird am besten in Chlf.-Lsg. ausgeführt. Die Rk. tritt schon mit Spure der Aldehyde nach kurzer Zeit ein und bleibt mehrere Tage unverändert. Bein Eingießen in W. verschwindet die Färbung. Die farbige Substanz konnte nich isoliert werden. In Tabellen wird die Empfindlichkeit der Rk. für einige aroma tische Aldehyde gezeigt. Vf. hat dann das kryoskopische Verhalten binärer Ge mische von *Acenaphthen* mit *Vanillinaldehyd*, *p-Nitrobenzaldehyd* und *Piperona* untersucht. In allen drei Fällen war keine Additionsverb. nachweisbar, Die FF der Eutektika lagen bei den drei Systemen bei 67,5°, bezw. 66,8°, bezw. 29,9°.

Die Aldosen geben bekanntlich nicht die Aldehydrk. mit Nitrohydroxylaminsäure was durch die Annahme erklärt wird, daß die Aldehydgruppe nicht in freiem Zu stande vorhanden ist. Andererseits gibt es Farbrkk. für die reduzierenden Zucker die nicht allgemeine Aldehydrkk. sind. Es zeigte sich nun, daß die *Aldosen* un diejenigen anderen *Kohlenhydrate*, welche mit k. konz. H_2SO_4 Furfurol oder ander Aldehyde dieses Typus liefern können, auch die vorher beschriebene Rk., Rot violettfärbung mit Acenaphthen und konz. H_2SO_4, geben. Die gewöhnlichen *ali phatischen Aldehyde* geben die genannte Farbrk. nicht. Formaldehyd und Acet aldehyd liefern mit Acenaphthen und H_2SO_4 dunkelgefärbte Kondensationsprodd. die übrigen aliphatischen Aldehyde reagieren gar nicht. Man kann also mit Hilf der beschriebenen Farbrk. zwischen aromatischen und aliphatischen Aldehyde unterscheiden. (Gazz. chim. ital. **46**. I. 334—59. 18/5. Rom. Lab. Chim. dell Sanità.) POSNER.

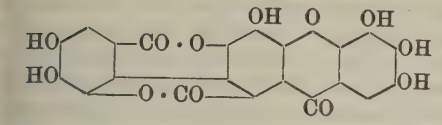
The Earl of Berkeley, *Eine neue Form des Destillationskolbens und ein Notiz über Benzoesäurebenzylester.* Um bei hochsiedenden Fll. das starke Zurück fließen zu verhindern, wurde ein 500 ccm-Quarzkolben mit doppelter Wandung her gestellt und der Raum zwischen beiden Wandungen ausgepumpt; die Heizfläch hat natürlich nur eine Wandung. — Verwendet man bei der Darst. von *Benzoe säurebenzylester* nach CLAISEN aus Natriumbenzylat und Benzaldehyd trockne un frisch destillierte Ausgangsmaterialien, so braucht man nur 24 Stdn. auf 100° zu erhitzen und erhält ein fast aldehydfreies Prod. (Journ. Chem. Soc. London **109** 520—23. Mai. [27/3.] Foxcombe b/Oxford.) FRANZ.

Hans von Euler und **Erik Löwenhamm**, *Über eine Klasse von Löslichkeits erhöhungen. Benzoesäure* und *Salicylsäure* erhöhen gegenseitig ihre Löslichkeit i Bzl. Dies ist auf Molekularkräfte und B. assoziierter Moleküle aus beiden SS. zu rückzuführen, während angesichts der hier verschwindenden elektrolytischen Disso ziation die typische gegenseitige Löslichkeitserniedrigung nicht in Betracht kommt (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 199—200. 1/6. [1/3.] Stockholm. Chem. Lab. d. Univ. BYK.

Hans von Euler und **Erik Löwenhamm**, *Nachtrag zu unserer Mitteilun über eine Klasse von Löslichkeitserhöhungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die quantitative Daten der früheren Mitteilung beziehen sich auf ein Bzl.-Toluolgemisch al Lösungsmittel. Vff. geben ergänzende Daten über die Löslichkeitserhöhung i reinem Bzl. (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 254—55. 1/7. [22/5.] Stockholm. Chem Lab. d. Univ.) BYK.

Hanns Bleuler und **Arthur George Perkin**, *Ein Oxydationsprodukt de Gallussäure.* Die aus Ellagsäure erhaltene Cöruleoellagsäure (Journ. Chem. Soc London **99**. 1442; C. **1911**. II. 870) läßt sich unmittelbar aus Gallussäure durc

Oxydation mit Arsensäure und konz. H_2SO_4 darstellen; bei dieser Rk. entstehen außerdem Flavellagsäure und Flavogallol, ein neuer gelber Farbstoff. Der letztere ist das Hauptprod. der Einw. von Arsensäure und verd. H_2SO_4 auf Gallussäure; als Nebenprod. entsteht etwas Ellagsäure, mit der der Farbstoff manche Ähnlichkeit hat. Flavogallol hat vielleicht die nebenstehende Konstitution, die sich von der Ellagsäure durch Kondensation mit 1 Mol. Tetraoxybenzoesäure, die durch Oxydation von Gallussäure entstanden sein kann, herleiten läßt. Die Pyrongruppe würde die Aufnahme einer dritten Molekel W. bei energischer Methylierung erklären. Ganz sichergestellt ist die Formel aber nicht, da noch die B. eines isomeren Methylierungsprod. zu erklären bleibt.



Experimentelles. Erhitzt man 1 Tl. *Gallussäure* mit 1,5 Tln. Arsensäure in 16 Tln. 96%ig. H_2SO_4 6 Stdn. auf 120° u. kocht das mit W. abgeschiedene Prod. $2^1/_2$ Stdn. mit 5 Tln. Acetanhydrid und etwas Pyridin, so scheidet sich *Acetylcöruellagsäure* ab, die beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid und etwas Pyridin auf 210—230°, eine allgemein anwendbare Rk., in *Benzoylcöruleoellagsäure*, $C_{56}H_{30}O_{16}$, farblose Nadeln aus Benzoesäureanhydrid, F. 340°, übergeht, woraus bei langem Kochen mit H_2SO_4 und Eg. *Cöruleoellagsäure* entsteht. Aus der Mutterlauge der Acetylverb. läßt sich *Acetylflavellagsäure* und Flavogallol isolieren; die Ausbeuten sind klein.

Flavogallol, $C_{21}H_8O_{12}$, aus 1 Tl. Gallussäure und 1,5 Tln. Arsensäure in 2,5 Tln. W. und 16,5 Tln. 96% H_2SO_4 bei 120° in 6 Stdn.; wird über die Acetylverb. und das Sulfat isoliert; kanariengelbe Nadeln, verkohlt in der Hitze, swl.; die orangegelbe Lsg. in Alkali wird an der Luft braun; färbt gebeizte Wolle altgold (Cr), blaß gelbbraun (Al), blaß grünlichgelb (Sn), braungrau (Fe). — $K_3 \cdot C_{21}H_5O_{12}$, orange Krystallpulver mittels 25%ig. alkoh. Kaliumacetat dargestellt. — Anhydrosulfat, $C_{21}H_6O_{11} \cdot H_2SO_4$, orangegelbe Prismen, wird durch W. zers. — *Acetylflavogallol*, $C_{33}H_{20}O_{18} = C_{21}H_2O_{12}(C_2H_3O)_6$, mittels sd. Acetanhydrid und etwas Pyridin erhalten, gelbliche Nadeln aus Acetanhydrid, F. 278—280° (Zers.). — *Benzoylflavogallol*, $C_{63}H_{32}O_{18}$, kanariengelbe Prismen aus Benzoesäureanhydrid, F. 326—328°, wl. — *Flavogallolanilid*, $C_{27}H_{13}O_{11}N = C_{21}H_7O_{11} \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Flavogallol und d. Anilin, gelbe Nadeln, F. oberhalb 345°, l. in verd. Alkali. — *Flavogallonsäureäthylester*, $C_{23}H_{14}O_{18}$, aus Acetylflavogallol bei der Hydrolyse nach der Essigesterethode, Nadeln aus verd. A., F. oberhalb 300°; entsteht durch Aufspaltung einer Lactongruppe und Veresterung des entstandenen Carboxyls. — *Acetylflavogallonsäureäthylester*, $C_{37}H_{28}O_{20}$, mit sd. Acetanhydrid und etwas Pyridin dargestellt, Nadeln, F. 214°, ll. in Acetanhydrid, wl. in A.; entsteht auch aus Acetylflavogallol beim Kochen mit Acetanhydrid u. A. — *Acetylflavogallonsäuremethylester*, $C_{36}H_{26}O_{20}$, Nadeln aus A. + Bzl., F. 181—183°. — *Flavogallonsäure*, $C_{21}H_{10}O_{13}$, aus Flavogallol beim Kochen mit 30%ig. KOH und etwas A. und vorsichtigem Ansäuern mit HCl, farblose Nadeln, F. oberhalb 300°, wird langsam grau, l. in sehr verd. Alkali mit gelblicher Farbe; Acetanhydrid erzeugt in Ggw. von Pyridin Acetylflavogallol, das sich beim Kochen mit Acetanhydrid langsam löst, wahrscheinlich unter B. von Acetylflavogallonsäure, ll. — *Flavogallon*, $C_{20}H_{10}O_{11}$, aus Flavogallonsäure oder Flavogallol beim Kochen mit 50%ig. KOH und vorsichtigem Ansäuern; wird über das Acetylderivat isoliert; farbloser Nd., F. oberhalb 340°; wl.; die fast farblose Lsg. in 10%ig. NaOH wird durch Luftoxydation gelbgrün und braunrot; alkoh. $FeCl_3$ wird blau gefärbt. — *Acetylderivat*, $C_{34}H_{24}O_{18}$, Blättchen, F. 257—259°.

Verb. $C_{31}H_{34}O_{15} = C_{19}H_2O(OCH_3)_{10}(CO_2H)_2$, aus 5 g Flavogallol in 50 ccm Me-

thylalkohol und 10 ccm W. bei zeitweiligem Kochen mit viel 40%ig. methylalkoh. KOH und Methylsulfat, Kochen des mit Ä. isolierten Prod. mit 5%ig. alkoh. KOH und Ansäuern, farblose Prismen aus A., F. 206—208°; gibt beim Verestern den *Methylester* $C_{29}H_{32}O_{11}(CO_2CH_3)_2$, farblose Tafeln, F. 128—130°; konz. alkoh. KOH erzeugt bei 175° *Verb.* $C_{30}H_{32}O_{15} = C_{28}H_{30}O_{11}(CO_2H)_2$, Blättchen mit $1H_2O$ aus W., F. 183—184°, die durch Hydrolyse eines Methoxyls entstanden ist. — Aus der eingeengten alkoh. Mutterlauge von Verb. $C_{31}H_{34}O_{15}$ krystallisiert die isomere *Verb.* $C_{31}H_{34}O_{15} = C_{21}H_4O_5(OCH_3)_{10}$, Krystalle aus Eg., F. 238—240°, oder Prismen mit $1C_2H_6O$ aus A., die langsam A. verlieren; gibt den *Methylester* $C_{29}H_{32}O_{11}(CO_2CH_3)_2$, Nadeln aus verd. A., F. 86—87°, sll. in A. — Bei der Oxydation von Gallussäure mit Ferrisulfat und H_2SO_4 entsteht *Ellagsäure*, die so vielleicht am besten dargestellt wird. — *Hexaoxybenzophenon*, aus 1 Tl. Gallussäure, 1 Tl. Pyrogallol und 3 Tln. $ZnCl_2$ bei 120°, gelbliche Nadeln aus W., F. 272—273°; *Acetylderivat*, $C_{25}H_{22}O_{13}$, Nadeln, F. 132°. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 529—43. Mai. [31/3.] Leeds. Univ. Clothworkers' Unters. Lab.) FRANZ.

Henry Wren und **Howell Williams**, *Untersuchungen in der Phenylbernsteinsäurereihe.* Teil III. *Die optisch-aktiven Phenylbernsteinsäuren und ihre Derivate.* (Teil II.: Journ. Chem. Soc. London **107**. 1449; C. **1916**. I. 99.) Daß aktive Diphenylbernsteinsäure, obwohl sie H an den den Carboxylen benachbarten asymm. C hat, nur wenig durch wss. KOH bei 100° racemisiert wird, könnte damit erklärt werden, daß die Zurückverwandlung der nur einseitig entstehenden desmotropen Form, $CO_2H \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : C(OH)_2$ (Mc KENZIE, WIDDOWS, Journ. Chem. Soc. London **107**. 702; C. **1915**. II. 538), unter dem Einfluß des asymm. gebliebenen C im Sinne einer asymm. Synthese verläuft. Es zeigt sich nun, daß aktive Phenylbernsteinsäure sich ähnlich verhält; sie wird durch wss. Alkali erst oberhalb 100° stark racemisiert. Die Hydrolyse des Methylesters ist von erheblicher Racemisierung begleitet; das Anhydrid wird durch h. W. in schwach racemisierte S. verwandelt. — Bei der Krystallisation des d,l-phenylbernsteinsauren Brucins aus Ä. erhält man das Salz der d-Säure. — *d-Phenylbernsteinsäure*, $C_{10}H_{10}O_4$, Körner oder Prismen aus W., F. 173—174°, nach dem Erweichen bei 171°, swl. in k. W., Bzl., l. in A., ll. in Aceton, h. W., $[\alpha]_D^{15,4} = +173,4°$ (c = 1,8025 in Aceton), $[\alpha]_D^{16,5} = +148,3°$ (c = 1,5340 in A.). — *l-Phenylbernsteinsäure*, $C_{10}H_{10}O_4$, aus den Rückständen der d-Säure isoliert, F. 173—174°, nach dem Erweichen bei 171°, $[\alpha]_D^{14,5} = -173,3°$ (c = 1,4830 in Aceton), $[\alpha]_D^{12,5} = -147,1°$ (c = 1,9415 in Methylalkohol). — *d-Phenylbernsteinsäuremethylester*, $C_{12}H_{14}O_4$, mittels Methylalkohol und H_2SO_4 dargestellt, farblose, zähe Fl., $Kp._{16}$ 161—162°, erstarrt in einer Kältemischung, $[\alpha]_D^{10} = +142,2°$ (c = 1,7235 in Aceton), $[\alpha]_D^{15} = +169,8°$ (c = 1,2720 in CCl_4), $[\alpha]_D^{12} = 140,9°$ (c = 1,5580 in A.). — *d,l-Phenylbernsteinsäuremethylester*, $C_{12}H_{14}O_4$, Prismen aus PAe., F. 57,5—58,5°, ll. in Bzl., Chlf., CCl_4, Ä., l. in A., wl. in PAe. — *d-Phenylbernsteinsäureäthylester*, $C_{14}H_{18}O_4$, mit 3%ig. alkoh. HCl dargestellt, farblose Fl., $Kp._{13}$ 166°, $[\alpha]_D^{13} = +103,4°$ (c = 3,0905 in Aceton), $[\alpha]_D^{16} = +130,6°$ (c = 1,8530 in CCl_4), $[\alpha]_D^{15,5} = +100,8°$ (c = 2,2425° in A.). — *d,l-Phenylbernsteinsäureäthylester*, $C_{14}H_{18}O_4$, farblose Fl, $Kp._{10}$ 160°. — *d-Phenylbernsteinsäureanhydrid*, $C_{10}H_8O_3$, aus der S. und Acetylchlorid bei 40—50°, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 83,5—84,5°, ll. in Bzl., Chlf., wl. in CCl_4, PAe., $[\alpha]_D^{15} = +100,9°$ (c = 1,2985 in Bzl.), $[\alpha]_D^{16} = +90,8°$ (c = 1,0905 in Essigester). — *l-Phenylbernsteinsäureanhydrid*, $C_{10}H_8O_3$, F. 83,5—84,5°, $[\alpha]_D^{14} = -100,9°$ (c = 1,3820 in Bzl.). (Journ. Chem. Soc. London **109**. 572—81. Mai. [18/4.] Belfast. Municipal Techn. Inst.) FRANZ.

Rud. Wegscheider, *Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren.* (Vergl. Monatshefte f. Chemie **23**. 316. 599; **26**. 1235; C. **1902**. II. 201. 837; **1906**. I. 630;

sowie die beiden folgenden Reff.) Vf. teilt Leitfähigkeitsbestst. folgender organischer SS. in wss. Lsg. bei 25° mit: *Phthalaldehydsäure* (F. 97,5—98°), *Bromopiansäure*, *4-Nitrophthal-2(b)-äthylestersäure* (F. 137°), *4-Nitrophthal-1(a)-äthylestersäure* (F. 127°), *4-Oxyphthal-1-methylestersäure* (F. 160°), *4-Oxyphthal-1-äthylestersäure* (F. 175°), *4-Oxyphthal-2-äthylestersäure* (F. 152°), *i-Phthalmethylestersäure* (dimorph, F. 167—169 u. 193°; die niedrigschmelzende Form wandelt sich allmählich im Verlauf von Wochen in die andere um), *4-Nitro-i-phthalsäure* (F. 250°), *4-Nitro-i-phthal-3(a)-methylestersäure* (F. 192—194°), *4-Nitro-i-phthal-1(b)-methylestersäure* (F. 152—154°), *4-Amino-i-phthalsäure* (swl. in W.), *4-Amino-i-phthal-1-methylestersäure* (F. 223—224°), *4-Amino-i-phthal-1-äthylestersäure* (F. 216,5—218°), *4-Amino-i-phthal-3-methylestersäure* (F. 228—230°), *4-Methylamino-i-phthalsäure*, *4-Dimethylamino-i-phthalsäure*, *4-Dimethylamino-i-phthal-1-methylestersäure* (F. 180°), *4-Dimethylamino-i-phthal-3-methylestersäure* (F. 190°), *4-Acetamino-i-phthal-3-methylestersäure* (swl. in W.), *4-Acetamino-i-phthal-1-methylestersäure* (F. 218°), *4-Acetmethylamino-i-phthalsäure* (Zersetzungspunkt 223°), *2-Methylterephthal-1(a)-methylestersäure* (F. 135—136°), *2-Methylterephthal-4(b)-methylestersäure* F. 146—147°), *2-Aminoterephthal-1-methylestersäure* (F. 216°), *Methylaminoterephthalsäure* (F. 274,5—275° korr.), *2-Methylaminoterephthal-4-methylestersäure* (F. 188°), *Dimethylaminoterephthalsäure* (F. 281° korr.), *2-Dimethylaminoterephthal-1-methylestersäure* (F. 132°), *2-Dimethylaminoterephthal-4-methylestersäure* (F. 178—179°), *Acetaminoterephthalsäure*, *Anhydroacetaminoterephthalsäure* (gibt die gleichen wss. Lsgg. wie die Acetaminoterephthalsäure), *2-Acetaminoterephthal-1-methylestersäure* (F. 254 bis 255°), *2-Acetaminoterephthal-4-methylestersäure* (F. 207—208°), *Acetmethylaminoterephthalsäure* (Zersetzungspunkt 216°), *Trimellithsäure*, *Trimellith-1-methylester-2,4-säure*, *Trimellith-2-methylester-1,4-säure*, *Trimellith-4-methylester-1,2-säure*, *Trimellith-1,2-dimethylestersäure*, *Trimellith-1,4-dimethylestersäure*, *Trimellith-2,4-dimethylestersäure*, *Trimellith-1-amid-2,4-säure*, *Trimellith-2-amid-1,4-säure*, *5,6-Dinitro-2,3-dimethoxybenzoesäure*, *6-Nitro-m-toluylsäure* (*4-Nitro-3-methylbenzoesäure*) (F. 219°), *p-Sulfobenzoesäure* (ist eine merklich stärkere S. als die m-Verb.), *p-Sulfobenzoe-a-methylestersäure* (F. 195°), *β-Chrysensäure* (F. 114°), *Chrysodiphensäure* (F. 190°), *r-Asparagin-β-äthylestersäure* (F. 200°).

Die Gesetze der zweistufigen Dissoziation konnten an einer größeren Anzahl von Beispielen bestätigt werden, unter anderem auch an einer Sulfocarbonsäure (p-Sulfobenzoesäure). CO_2CH_3 in m-Stellung erhöht die Dissoziationskonstante auf das 2,13-fache, Phenyl in o-Stellung (α-Naphthoesäure) auf das 4,56-fache; $CONH_2$ ist ein schwach negativierender Substituent. Ferner wurden weitere Beispiele aromatischer SS., bei denen die Faktorenregel nicht stimmt, obwohl nicht die Stellungen 1,2,3 oder 1,2,6 vorliegen, sowie weitere Fälle von abnorm kleinen, auf Tautomerie zwischen Carbonsäureformel und Oxylactonformel zurückzuführenden Dissoziationskonstanten aufgefunden. Die Methyl- u. Äthylestersäure der 4-Oxyphthalsäure verhalten sich wesentlich verschieden, indem erstere abnorm kleine Dissoziationskonstanten zeigen, letztere dagegen ziemlich normale. Bei den Aminosäuren liegen sehr verwickelte Verhältnisse vor. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Monatshefte f. Chemie **37**. 219—50. 30/5. [10/2.*] Wien. I. chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Rud. Wegscheider, *Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren.* (II. Mitteilung.) (Forts. von Monatshefte f. Chemie **23**. 599; **26**. 1235; C. **1902**. I. 837; **1906**. I. 630; vgl. ferner vorst. Ref.) Vf. ergänzt die früher angegebenen Reff. zur *Berechnung der Konstanten der beiden Dissoziationsstufen bei zweibasischen organischen Säuren aus der elektrischen Leitfähigkeit* durch die Formeln für die Einführung des genauen Wertes der Konzentration der zweiwertigen Anionen bei der

gleichzeitigen Berechnung der beiden Dissoziationskonstanten, ferner durch verbesserte Formeln für die Berechnung dieser Konstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate u. durch ein bei stark dissoziierten SS. anwendbares Verf., bei dem zuerst die Konstante der zweiten Dissoziationsstufe aus den Beobachtungen bei großer Verdünnung und erst mit deren Hilfe die Konstante der ersten Dissoziationsstufe berechnet wird. Bezüglich der Einzelheiten der Rechenverff. muß auf das Original verwiesen werden. (Monatshefte f. Chemie **37**. 251—59. 30/5. [10/2.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Rud. Wegscheider, *Über die elektrolytische Dissoziation dreibasischer Säuren und ihrer Estersäuren.* (Vgl. die beiden vorst. Reff.) Vf. leitet Formeln für die Beziehungen zwischen den Gesamtdissoziationskonstanten der ersten und zweiten Stufe und den Konstanten der wirklich auftretenden Dissoziationen, ferner für das (von der Verdünnung unabhängige) Mengenverhältnis der isomeren Ionen bei dreibasischen SS. ab. In diesen Formeln werden die aus der OSTWALDschen Faktorenregel folgenden Beziehungen eingeführt und dadurch *Beziehungen zwischen den Dissoziationskonstanten der freien dreibasischen Säuren und der Estersäuren* gewonnen. Danach ist die Summe der Dissoziationskonstanten der ersten Stufe der drei Monoestersäuren ungefähr gleich der doppelten Dissoziationskonstante erster Stufe der freien S., und die Summe der Dissoziationskonstanten erster Stufe der drei isomeren Diestersäuren ungefähr gleich der Dissoziationskonstante erster Stufe der freien S. Endlich wird an der Hand der Formeln das *Verhalten der Trimellithsäure und ihrer Methylestersäuren* besprochen. Die Formeln können bei den dreibasischen SS., bei denen eine ungefähre Gültigkeit der Faktorenregel zu erwarten ist, zu rohen, orientierenden Schätzungen verwendet werden. (Monatshefte f. Chemie **37**. 261—76. 30/5. [10/2.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Michele Giua, *Ungesättigte Verbindungen in der organischen Chemie. 1. Das Verhalten des Cinnamylidenacetophenons.* Vf. beabsichtigt eine kritische Revision der verschiedenen statischen und dynamischen Theorien der ungesättigten Verbb. In der vorliegenden Arbeit werden die binären Systeme des *Cinnamylidenacetophenons* mit β-Naphtholäthyläther, Azobenzol, α-Trinitrotoluol und Acenaphthen untersucht. Von diesen Systemen zeigt nur dasjenige mit α-Trinitrotoluol die Existenz einer molekularen Additionsverb. mit bestimmtem F. Außerdem wurde noch das Verhalten des genannten Ketons u. des *3-Methylbenzalacetophenons* gegen Brom untersucht. Ersteres soll sich nach STAUDINGER (Ztschr. f. Naturw. [Halle] **75**. 433; C. **1903**. II. 944) anormal verhalten u. an Stelle des zu erwartenden Tetrabromderivats ein Tribromderivat liefern. Vf. fand, daß in normaler Weise Dibromderivat und Tetrabromderivat nebeneinander entstehen, und daß das STAUDINGERsche Tribromderivat offenbar ein Gemisch dieser beiden Verbb. ist. Das 3-Methylbenzalacetophenon verhält sich ebenfalls normal.

Experimentelles. *Cinnamylidenacetophenon* liefert mit Brom in Chlf. folgende beiden Verbb. *Tetrabromtetrahydrocinnamylidenacetophenon*, $C_{17}H_{14}OBr_4$. Weiße Nadeln aus Bzl., F. 176°, zu einer grünlichen Fl., welche sich schnell zers. l. in A., Ä., Essigester und Aceton. Gibt mit konz. H_2SO_4 nach einiger Zeit Rosafärbung. — *Dibromdihydrocinnamylidenacetophenon*, $C_{17}H_{14}OBr_2$. Gelbliche Nadeln aus PAe., F. 104°. Gibt mit konz. H_2SO_4 Rotfärbung. Das *Tribromdihydrocinnamylidenacetophenon* von STAUDINGER (l. c.) ist zu streichen. — *3-Methylbenzalacetophenon*, $C_{16}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Acetophenon und m-Tolylaldehyd in A. bei Ggw. von NaOH. Hellgelbe Nadeln aus verd. A. oder Lg., F. 68—69°; l. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Konz. H_2SO_4 gibt orangerote Färbung. *Dibromid*, $C_{16}H_{14}OBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus vorstehen-

der Verb. und Brom in Chlf. Weiße Nadeln aus PAe., F. 127—128°, ll. in Bzl., PAe., Essigester und Aceton, l. in A. Konz. H_2SO_4 gibt schwache Gelbfärbung. System: *Cinnamylidenacetophenon + α-Trinitrotoluol.* Kryoskopisches Verhalten. Es entsteht eine *Additionsverb. aus 1 Mol. Cinnamylidenacetophenon und 2 Mol. α-Trinitrotoluol.* Dunkelgelbe Blättchen aus A., F. 87,5°. Gibt mit Aceton und Ammoniak dunkelrote Färbung. System: *Cinnamylidenacetophenon + Acenaphthen.* Kryoskopisches Verhalten. Keine Additionsverb., Eutektikum vom F. 67°. — *Cinnamylidenacetophenon + Azobenzol.* Keine Additionsverb., Eutektikum vom F. 55°. — *Cinnamylidenacetophenon + β-Naphtholäthyläther.* Keine Additionsverb., Eutektikum vom F. 29,5°. (Gazz. chim. ital. **46**. I. 289—97. 18/5. [10/2.] Rom. Lab. chimico della Sanità Pubblica.) POSNER.

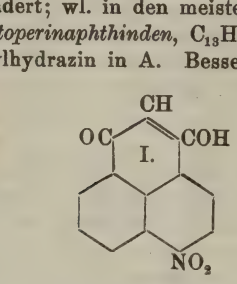
R. de Fazi, *Über einige Derivate der Zimtsäure. Synthese der α-Äthyl-β-phenylzimtsäure und der α-Äthyl-β-diphenylmilchsäure.* (Kurzes Ref. nach Atti R. Accad. dei Lincei, Roma, s. S. 13). Nachzutragen sind die Krystallformen folgender Verbb.: *Äthylester der α-Äthyl-β-phenylzimtsäure.* Tafelförmige trimetrische Krystalle. a : b : c = 0,9656 : 1 : 0,9004. — *Äthylester der α-Methyl-β-phenylzimtsäure.* Tafelförmige, trimetrische Krystalle. a : b : c = 0,9747 : 1 : 0,9382. (Gazz. chim. ital. **46**. I. 268—81. 18/5. Rom. Lab. Chimico della Sanità.) POSNER.

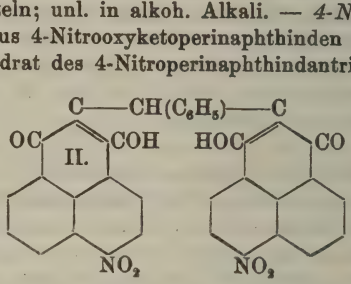
Guido Cusmano, *Reduktions- und Oxydationsvorgänge in der Terpenreihe.* (Gazz. chim. ital. **46**. I. 281—89. 18/5. [25/3.] Florenz. Lab. f. allgem. Chemie. — C. **1916**. I. 1146.) POSNER.

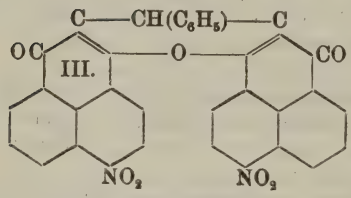
H. C. Martin, *o-Benzoylbenzoylchlorid.* Nach der Methode von HALLER und GUYOT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 54; C. **1901**. I. 397) durch Einw. von PCl_5 in CS_2 auf wasserfreie *o-Benzoylbenzoesäure* ist *o-Benzoylbenzoylchlorid*, $C_{14}H_9O_2Cl$, hergestellt. F. 59—60° (HALLER und GUYOT F. 70°). Aus Ä. umkrystallisierbar. Das gleiche Chlorid resultiert nach der Methode von MEYER (Monatshefte f. Chemie **25**. 475; C. **1904**. II. 336) aus der S. u. Thionylchlorid. Die von **T. L. Walker** untersuchten Krystalle erwiesen sich als doppelbrechend u. zweiachsig, der allgemeinste Schnitt stellt einen Rhombus dar, es liegen Krystalle des rhombischen, monoklinen oder triklinen Systems vor. Die Krystalle leiden stark an der Luft. — *o-Benzoylbenzoylcyanid*, $C_6H_5COC_6H_4COCN$. B. durch Erwärmen des auf verschiedenen Wegen hergestellten Chlorids mit Quecksilbercyanid im geschlossenen Rohr (8—9 Stdn. auf 155—165° erhitzt). Die Reaktionsmasse wird mit A. versetzt und filtriert; mit W. resultieren aus dem Filtrat weiße Krystalle, F. 70°. Sll. in Aceton, Ä., Bzl., Toluol, Eg. u. Essigester, wl. in A. u. Lg., unl. in W. Aus den Verss. folgt kein Beweis für die Tautomerie der o-Benzoylbenzoesäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1142—44. Mai. [16/3.] Univ. of Toronto.) STEINHORST.

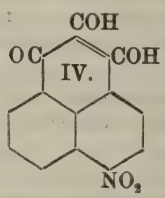
E. Calderaro, *Über das 4-Nitrooxyketoperinaphthinden.* Im Anschluß an die vorhergehende Mitteilung über 3-Nitrooxyketoperinaphthinden (Gazz. chim. ital. **45**. II. 131; C. **1915**. II. 1104) beschreibt Vf. in der vorliegenden Arbeit das Isomere, das die Nitrogruppe in 4-Stellung enthält. — *4-Nitrooxyketoperinaphthinden*, $C_{13}H_7O_4N$ I.). Aus 4-Nitronaphthalsäureanhydrid analog der Darst. des 3-Nitroisomeren. Rotbraune, krystallinische Krusten aus Eg. Färbt sich bei ca. 300° dunkel; unl. in Bzl.; swl. in W. und A.; zll. in Eg.; ll. in Alkalien. Intensiv gelb l. in konz. H_2SO_4. — *Äthyläther*, $C_{15}H_{11}O_4N$ (analog I.). Aus dem Silbersalz der vorstehenden Verb. und Äthyljodid. Gelbbraune, krystallinische Krusten aus Xylol, F. 175 bis 176°; unl. in Alkalien; wl. in A.; zll. in Bzl. — *Acetylderivat*, $C_{15}H_9O_5N$ (analog I.). Mit sd. Essigsäureanhydrid. Braungelbe, krystallinische Krusten aus Bzl.,

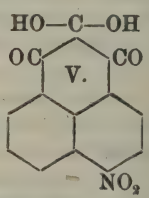
F. 156—157°; unl. in Alkalien; swl. in A.; wl. in Bzl.; zll. in Eg. und Xylol. — *Benzal-bis-4-nitrooxyketoperinaphthinden*, $C_{33}H_{18}O_6N_2$ (II.). Aus Nitrooxyketoperinaphthinden und Benzaldehyd in sd. A. bei Ggw. von etwas Pyridin. Rote, krystallinische Krusten aus Xylol, F. 268—270° unter Zers.; swl. in A.; zll. in Bzl. u. Eg.; ll. in alkoh. Alkali. Liefert beim Kochen mit A. und konz. H_2SO_4 ein *Anhydrid*, $C_{33}H_{16}O_7N_2$ (III.). Gelbe Nadeln aus Xylol. Bleibt bei 310° noch unverändert; wl. in den meisten Lösungsmitteln; unl. in alkoh. Alkali. — *4-Nitrodioxyketoperinaphthinden*, $C_{13}H_7O_5N$ (IV.). Aus 4-Nitrooxyketoperinaphthinden und Phenylhydrazin in A. Besser aus dem Hydrat des 4-Nitroperinaphthindantrions (s. u.)

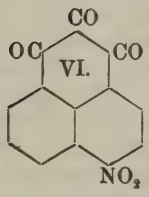


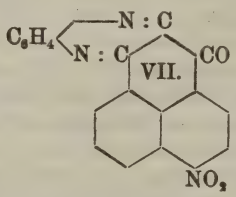


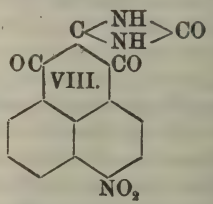












durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff in wss. Lsg. Lebhaft rote Flocken. Bräunt sich gegen 200°. F. ca. 233° unter Zers.; swl. in W.; wl. in Bzl. und A.; ll. in Eg.; ll. in verd. Alkalien. Reduziert Silbernitrat. — *Hydrat des 4-Nitroperinaphthindantrions*, $C_{13}H_7O_6N$ (V.). Aus rohem 4-Nitrodioxyketoperinaphthinden u. Bromwasser. Orangegelbe, krystallinische Krusten. Geht beim Erhitzen über 100° über in *wasserfreies 4-Nitroperinaphthindantrion* (VI.), F. 210—212° unter Zers.; wl. in Bzl.; ll. in A. und Eg. — *Phenazin des 4-Nitroperinaphthindantrions*, $C_{19}H_9O_3N_3$ (VII.). Aus vorstehender Verb. und o-Phenylendiamin in w. A. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 263—265°; wl. in A.; zll. in Bzl.; ll. in Eg. — *Urein des 4-Nitroperinaphthindantrions*, $C_{14}H_7O_5N_3$ (VIII.). Aus dem Hydrat des 4-Nitroperinaphthindantrions und Harnstoff in sd. Eg. Gelbes, krystallinisches Pulver aus Essigester. Bräunt sich gegen 230°. F. 266° unter Zers.; ll. in Sodalsg.; unl. in Bzl.; zll. in A.; ll. in Eg. (Gazz. chim. ital. **46**. I. 261—267. 18/5. [22/2.] Palermo. Chem. Inst. der Univ.) POSNER.

R. de Fazi, *Untersuchungen über die Indone.* II. *Synthese des α-Methyl-β-phenylindons.* (Kurzes Ref. nach Atti R. Accad. dei Lincei, Roma s. C. **1916**. I. 1147.) Nachzutragen ist folgende Verb.: *Phenylhydrazon des α-Methyl-β-phenylindons*, $C_{22}H_{18}N_2$, orangegelbe Nadeln aus 50%ig. A., F. 107—109°. Gibt mit konz.

H_2SO_4 braunrote Färbung. (Gazz. chim. ital. **46**. I. 256—61. 18/5. [7/2.] Rom. Lab. Chimico della Sanità.) POSNER.

A. S. Wheeler und **V. C. Edwards**, *Berichtigung in der Arbeit: Ein neuer Tautomeriefall: 1,4,5,6-Tetraoxynaphthalin.* Statt p-Nitrophenylsemicarbazon in der früheren Arbeit (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 397; C. **1916**. I. 938) lies p-Nitrophenylhydrazon. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1144. Mai.) STEINHORST.

G. Charrier, *Hydrolyse der Anthrachinonarylhydrazone mit Schwefelsäure.* Vf. hat kürzlich (Gazz. chim. ital. **45**. I. 502; C. **1915**. II. 708) die Einw. von äther. Salpetersäurelsg. auf das sogen. Benzolazoanthranol untersucht u. gezeigt, daß die genannte Verb. als Anthrachinonphenylhydrazon anzusehen ist. Im Anschluß hieran hat Vf. jetzt das Verhalten der Anthrachinonarylhydrazone und ihrer N-Methylderivate gegen konz. H_2SO_4 untersucht. Wenn man diese Körper in konz. H_2SO_4 (D. 1,80—1,84) löst, so geben die Hydrazone eine blaugrüne, die Methylderivate eine smaragdgrüne Lsg., die sich nach einiger Zeit entfärbt. Nach eingetretener Entfärbung enthält die Lsg. Anthrachinon und Arylhydrazin, bezw. as.-Arylalkylhydrazin. Es findet also eine analoge Hydrolyse statt, wie mit Salpetersäure. Die Lsg. der Oxyazoverbb. der konz. H_2SO_4 ist dagegen beständig. Die Äther und Acylderivate der Oxyazoverbb. werden lediglich verseift.

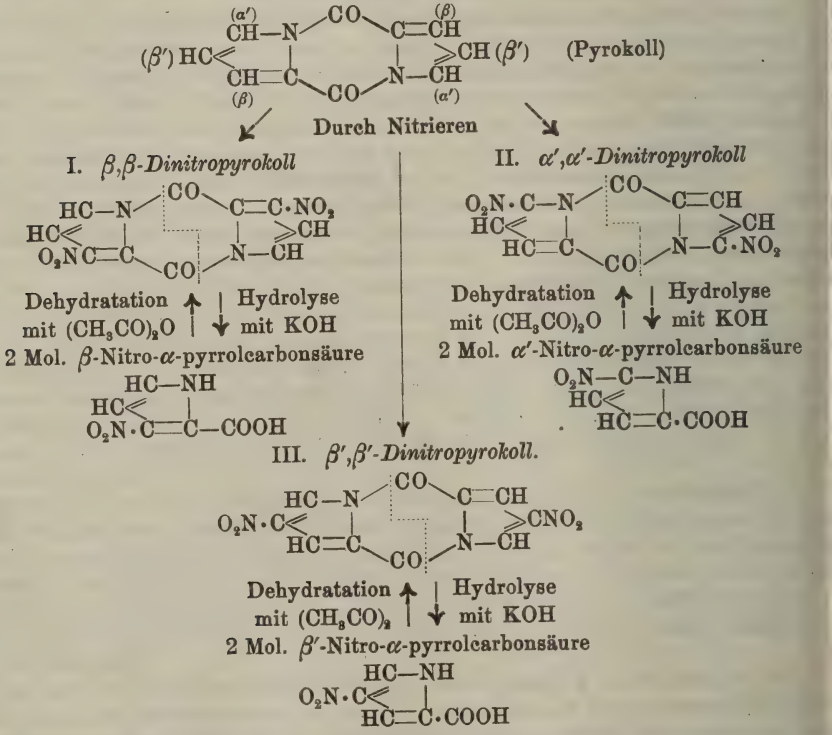
Anthrachinonphenylhydrazon zerfällt beim Stehen mit konz. H_2SO_4 (D. 1,80—1,84) in Anthrachinon u. Phenylhydrazin. Dabei entstehen unter gewissen Bedingungen kleine Mengen von Nebenprodukten, die noch nicht aufgeklärt werden konnten. (Orangegelbe Nadeln, die bei 120—125° sintern u. sich bei 221—222° zers. Blau l. in alkoh. KOH, weinrot in konz. H_2SO_4. — Farblose Nadeln aus W., F. 281 bis 282° unter Zers., unl. in h. Eg. Die wss. Lsg. reduziert FEHLINGsche Lsg. Beide Verbb. sind stickstoffhaltig.) — *Anthrachinonphenylmethylhydrazon* zerfällt analog in Anthrachinon und as.-Phenylmethylhydrazin. Analog verhalten sich die o- u. p-Tolylhydrazone, das p-Chlorphenylhydrazon und das α-Naphthylhydrazon, sowie deren N-Methylderivate. Die so erhaltenen Hydrazine sind zum Teil noch unbekannt, wie das *as.-Methyl-o-tolylhydrazin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)—NH_2$, und das *as.-Methyl-p-chlorphenylhydrazin*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)—NH_2$. Ihre Hydrochloride bilden farblose, prismatische Krystalle. Die freien Basen sind fest, aber sehr unbeständig. Der F. konnte daher nicht bestimmt werden. Auch das *as.-Methyl-p-tolylhydrazin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)—NH_2$, ist entgegen früheren Angaben (LABHARDT, ZEMBRUSCKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 3062) fest u. bildet gelbliche, unbeständige Blättchen aus Ä. (Gazz. chim. ital. **46**. I. 360—68. 18/5. [1/4.] Turin. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

E. Teodoresco, *Über die Gegenwart eines Phycoerythrins im gemeinen Nostoc.* Ein im Botanischen Garten von Bukarest gesammelter Nostoc communis gab abweichend von der Regel Auszüge, in denen der blaue Farbstoff völlig zu fehlen schien, und die charakteristischen Absorptionslinien des Phycoerythrins, nämlich 566, 535 u. 496, deutlich zu erkennen waren. Die für die Phycocyanine charakteristischen Linien fehlten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 62—64. [17/7.*].) DÜSTERBEHN.

Ch. Dhéré und **G. Vegezzi**, *Über das saure Hämochromogen.* Das von DILING untersuchte saure Hämochromogen dürfte ein dem Oxynitrohämochromogen von LINOSSIER sehr ähnliches Prod. gewesen sein. — Zur Darst. des sauren Hämochromogens bringt man in ein Reagensrohr eine ganz geringe Menge von pulverisiertem Natriumhydrosulfit, gibt, ohne zu schütteln, einige ccm einer mit Weinsäure schwach angesäuerten, wss.-alkoh. Lsg. von reinem Hämatin hinzu, schm. die Röhre zu u. schüttelt kräftig um. Die Fl. nimmt hierbei eine schöne, lebhaft

rote Färbung an. Das Absorptionsspektrum dieser Fl. zeigt 3 Linien, welche sich von denjenigen des alkal. Hämochromogens nur durch ihre Lage unterscheiden. Linie α erstreckt sich von 571,5—557,0, Linie β von 535,0—520,5, Linie γ von 417,0—399,0. Die korrespondierenden Absorptionsbänder des alkal. Hämochromogens liegen bei 564,0—553,0, 531,0—519,5 u. 428,5—416,7. Wahrscheinlich liegt in dem obigen sauren Hämochromogen das freie Hämochromogen vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 18—20. [3/7.*].) DÜSTERBEHN.

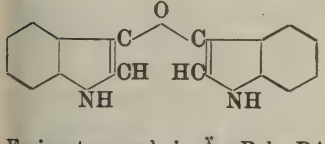
William J. Hale und **William V. Hoyt**, *Die Konstitution der drei symmetrischen Dinitropyrokolle.* Durch verschiedene Bedingungen der Einw. von HNO_3 auf *Pyrokoll* gelingt die Herst. der drei symmetrischen *Dinitropyrokolle* β,β-, $\alpha'\alpha'$- u. β',β'-Dinitropyrokoll, deren Konstitution durch Überführung in die entsprechenden β-Nitro-, α'-Nitro- und β'-Nitro-α-pyrrolcarbonsäuren (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2538; C. **1916**. I. 504) erwiesen ist. — *Pyrokoll.* Das Prod. ist nach der Methode von WEIDEL u. CIAMICIAN (Monatshefte f. Chemie **1**. 280) hergestellt. Die Ausbeute beträgt 0,5—0,6 g aus 100 g Gelatine. F. 268° aus h. Eg. — *β,β-Dinitropyrokoll* (I.), $C_{10}H_{14}O_2N_2(NO_3)_2$. 2 g Pyrokoll werden bei 4—10° in Portionen von 0,1 g in 40 g HNO_3 (D. 1,50) gegeben. Zur Beendigung der Rk. wird kurz auf dem Wasserbade erwärmt. Die durch Eingießen in Eiswasser (150 ccm) erhaltene M.



wird mit k. Essigäther zur Trennung von den anderen Dinitropyrokollen behandelt Durch Umkrystallisation des in Essigäther l. Anteiles aus h. Eg. sind kleine gelb Prismen in 60%ig. Ausbeute erhalten. Zers.-Punkt 220—225°; ll. in Eg., Nitro benzol, Aceton und Essigäther, wl. in A. und Bzl., unl. in Ä., Lg., Chlf. und W

Durch Erwärmen mit 20%ig. KOH resultiert *β-Nitro-α-pyrrolcarbonsäure*, von den früher beschriebenen Eigenschaften (l. c.). Durch Kochen der S. mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß wird das *β,β*-Dinitropyrokoll erhalten. — *α',α'-Dinitropyrokoll*, $C_{10}H_4O_2N_2(NO_2)_2$ (II.). 2 g Pyrokoll werden in 0,1 g-Portionen in 40 g HNO_3 (D. 1,6—1,7) gegeben bei —10 bis —4°. Nach Beendigung der Nitrierung wird für kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann in 150 ccm Eiswasser gegossen. Der getrocknete Nd. wird zur Entfernung des *β,β*-Dinitropyrokolls mit k. Essigäther behandelt. Durch Lösen in w. Eg. und Einengen resultieren gelbe, kleine Prismen in 60%ig. Ausbeute. Ll. in Eg., Nitrobenzol und Aceton, wl. in A., Bzl. oder Essigäther, unl. in Ä., Lg., Chlf. u. W. Zers.-Punkt 240—245°. Mit Alkali erwärmt, resultiert *α'-Nitro-α-pyrrolcarbonsäure* vom F. 161° (l. c.). Mit kochendem Essigsäureanhydrid wird aus der S. *α',α'*-Dinitropyrokoll zurückerhalten. *β',β'-Dinitropyrokoll*, $C_{10}H_4O_2N_2(NO_2)_2$ (III.). Diese dritte isomere Verb. ist nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen bei der Herst. der *α',α'*-Verb. Durch Behandeln mit w. Eg., in welchem die *α',α'*-Verb. glatt l. ist, wird die *β',β'*-Verb. von derselben getrennt. Aus h. Eg. oder Nitrobenzol kleine, gelbe Prismen. Ll. in Nitrobenzol und Aceton, wl. in Eg., A., Bzl. und Essigäther, unl. in Ä., Lg., Chlf. und W. Zers.-Punkt 315—320°. Durch Hydrolyse mit KOH resultiert *β'-Nitro-α-pyrrolcarbonsäure* vom F. 217° (l. c.) Mit kochendem Essigsäureanhydrid wird aus der S. *β',β'*-Dinitropyrokoll zurückgebildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1065—71. Mai. [23/2.] Ann Arbor. Univ. of Michigan. Chem. Lab.) STEINHORST.

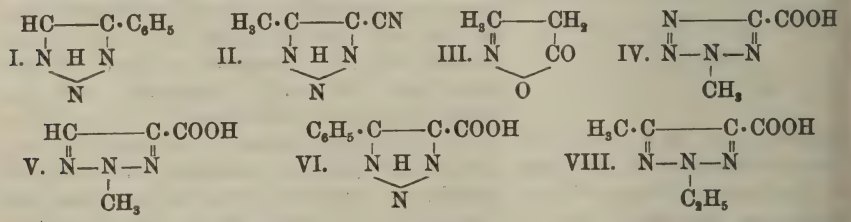
Bernardo Oddo, *Über einige Produkte der Autoxydation der Indole. Indoxyläther.* (VI. Mitteilung über die Indolgruppe.) (V. Mitteilung: Gazz. chim. ital. **43**. II. 190; C. **1913**. II. 1402.) Vf. hat schon früher beobachtet, daß *Methylketol* ebenso wie Skatol bei langer Aufbewahrung am Licht oberflächlich in eine rotgelbe, in Ä. unl. Verb. übergeht. Die so aus *α*-Methylindol entstehende Verb. bildet gelbe Krystalle aus A. vom F. 208—209° und erwies sich als sauerstoffhaltig. Um größere Mengen dieser und analoger Verbb. zu erhalten, hat Vf. Indol, Skatol u. Methylketol in alkoh. Lsg. dem Licht ausgesetzt. Von diesen Verss. werden vorläufig nur die mit Indol ausgeführten mitgeteilt. *Indol* liefert in alkoh. Lsg. am Licht eine *Verb.* $C_{16}H_{12}ON_2$, die höchstwahrscheinlich *Indoxyläther* von nebenstehender Konstitution ist. Gelbes Pulver aus verd. Methylalkohol oder aus Essigester + PAe., F. 269° unter Zers. Bei ca. 220° Sinterung. Die Lsg. in Eg. ist gelb bis kaffeebraun; l. in A., Chlf. u. Essigester; swl. in Ä., Bzl., PAe. Konz. H_2SO_4 gibt intensive rotviolette Färbung; l. in sd. Kalilauge. Liefert beim Kochen mit Salzsäure Indirubin. Vf. weist auf die biologische Wichtigkeit der freiwilligen Oxydation von Indolderivaten hin. (Gazz. chim. ital. **46**. I. 323—33. 18/5. 1916. [6/3. 1915.] Pavia. Inst. für allgem. Chemie der Univ.) POSNER.



E. Oliveri-Mandalá, *Einfluß der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit einiger schwacher Säuren.* Vf. hat in einer früheren Arbeit (Gazz. chim. ital. **45**. I. 303; C. **1915**. II. 615) angenommen, daß die Zunahme des Dissoziationsgrades mit der Temperatur beim Tetrazol und bei einigen anderen Verbb., ebenso wie die Zunahme der entsprechenden Dissoziationskonstanten durch die Annahme zu erklären ist, daß in der Lsg. beide desmotrope Formen im Gleichgewicht miteinander vorhanden sind. Nach den Beobachtungen von EULER und LUNDEN gibt es nun schwache Elektrolyte von unzweifelhafter Konstitution, welche einen sehr stark erhöhten prozentualen Temperaturkoeffizienten zeigen. Es scheint also, daß die

angetroffenen Anomalien (Anwachsen der Ionisationskonstante mit der Temperatur) ein Charakteristicum der schwachen Elektrolyte ist. Zur Prüfung dieser Frage hat Vf. seine Unterss. auf einige andere schwache Elektrolyte ausgedehnt.

Die experimentellen Ergebnisse der Arbeit zeigen, daß sich die *Carbonsäuren des Tetrazols* und *Osotriazols* den fetten und aromatischen Carbonsäuren analog verhalten, d. h. daß der Ionisationsgrad und die Werte der elektrolytischen Gleichgewichtskonstanten langsam mit steigender Temperatur abnehmen. Die anderen Derivate des *Tetrazols* u. *Osotriazols*, welche kein freies Carboxyl enthalten, sondern einen Imidwasserstoff besitzen, zeigen ein entgegengesetztes Verhalten, ebenso wie das *Benzamid* und die *Stickstoffwasserstoffsäure*. Diese Substanzen haben einen hohen prozentualen Temperaturkoeffizienten, und ihr Dissoziationsgrad, ebenso wie die anderen davon abhängenden Größen, wächst mit der Zunahme der Temp. Ein Vergleich der in dieser Arbeit und von anderen Autoren bestimmten Temperaturkoeffizienten zeigt, daß nicht nur die schwach dissoziierten Substanzen einen hohen prozentualen Temperaturkoeffizienten aufweisen. Z. B. besitzen *Bistetrazol*, *Tetrazolamid* und *Nitrourethan* einen hohen Temperaturkoeffizienten, obwohl die betreffenden Dissoziationskonstanten von derselben Größenordnung sind, wie bei den stärkeren organischen SS. Andererseits haben die Konstanten des *Tetrazols*, des *Tetrazolcarbonsäureesters*, der *Stickstoffwasserstoffsäure* und des *Nitroharnstoffs* denselben numerischen Wert, wie die der schwächeren organischen SS. und zeigen einen niedrigen Temperaturkoeffizienten. Ebenso zeigt ein Vergleich mit anderen Elektrolyten, daß sich das anormale Verhalten gewisser Verbb. nicht mit der Hypothese des Tautomerisationsphänomens erklären läßt, da manche Substanzen einen hohen Temperaturkoeffizienten aufweisen, obwohl bei ihnen eine intramolekulare Umlagerung in Lsg. ausgeschlossen ist. Vf. hat dann aus den Beststt. der Dissoziationskonstanten bei verschiedenen Tempp. die *Ionisationswärmen* berechnet. Auch hier zeigt sich, daß zwar die meisten Elektrolyte, welche eine hohe Ionisationswärme besitzen, in zwei tautomeren Modifikationen existieren können, daß es aber andererseits auch Elektrolyte von sehr hoher Ionisationswärme gibt, bei denen die Möglichkeit einer Umlagerung nicht vorhanden ist. Man kann also zurzeit noch keine Beziehung zwischen der Ionisationswärme eines Elektrolyten und seiner chemischen Konstitution mit Sicherheit nachweisen.



Experimenteller Teil. Die Leitfähigkeit der untersuchten Substanzen wurde bei verschiedenen Temperaturen und Verdünnungen bestimmt. Das angewandte W. hatte eine spezifische Leitfähigkeit von 0,0000031 bei 25°. — *Stickstoffwasserstoffsäure*, N_3H. $K_{.0}$ 0,0000080. $K_{.20}$ 0,000012 ($v = 40$). — *Benzhydroxamsäure*, $C_6H_5 \cdot CONHOH$. $K_{.1}$ 0,00000040. $K_{.20}$ 0,00000032 ($v = 64$). — *Benzamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$. $K_{.0}$ 0,00000010. $K_{.20}$ 0,00000012. $K_{.40}$ 0,00000020 ($v = 64$). — *C-Phenylosotriazol* (I.), $K_{.0,5}$ 0,00000025. $K_{.20}$ 0,00000048. $K_{.40}$ 0,00000064 ($v = 256$). — *C-Methylcyanosotriazol* (II.). $K_{.0}$ 0,00000030. $K_{.20}$ 0,00000074. $K_{.40}$ 0,0000015 ($v = 120$). — *γ-Methylisoxazolon* (III.). $K_{.0}$ 0,000529. $K_{.20}$ 0,000562. $K_{.40}$ 0,000563 ($v = 256$). — *N-Methyltetrazolcarbonsäure* (IV.). $K_{.0}$ 0,0142. $K_{.20}$ 0,0121. $K_{.40}$ 0,102 ($v = 64$). — *N-Methylosotriazolcarbonsäure* (V.). $K_{.0}$ 0,00052.

K_{20} 0,00052. K_{39} 0,00049 (v = 128). — *C-Phenylosotriazolcarbonsäure* (VI.). K_0 0,000343. K_{20} 0,000350. K_{40} 0,000314 (v = 256). — *C-Methyl-N-äthylosotriazolcarbonsäure* (VII.). K_0 0,000242. K_{20} 0,000222. K_{40} 0,000201 (v = 256). (Gazz. chim. ital. **46**. I. 298—323. 18/5. [10/3.].) POSNER.

G. Spacu, *Die Amine der Doppelsalze.* (Forts. von Ann. scient. Univ. Jassy **9**. 337; C. **1916**. I. 403.) In der l. c. angegebenen Weise wurden analoge Amine aus Pyridin und den Doppelsalzen $CdCl_2 \cdot 2NiCl_2 \cdot 12H_2O$ und $CdCl_2 \cdot CuCl_2 \cdot 4H_2O$ dargestellt. Die letzteren Doppelsalze sind nach der Auffassung des Vfs. in fester Form komplexe Verbb. der Formel $\{(CdCl_6)(Ni[H_2O]_6)_2\}$, bezw. $\{(CdCl_4)(Cu[H_2O]_4)\}$, denn in Ggw. von W. entstehen die einfachen Amine, $(CdPy_2)Cl_2$ und $(NiPy_4)Cl_2$, bezw. $(CuPy_2)Cl_2$, während bei Abwesenheit von W. die nachstehend beschriebenen Verbb. erhalten werden. — *Verb.* $[(CdCl_4)(CuPy_4)]$, durch 24-stündige Einw. von 40 g Pyridin auf 5 g sehr fein gepulvertes $CdCl_2 \cdot CuCl_2 \cdot 4H_2O$ bei gewöhnlicher Temp., Abfiltrieren des Prod., Aufstreichen auf Ton und Aufbewahren in einer Pyridinatmosphäre, blaues Krystallpulver, l. in h. Pyridin, aus welcher Lsg. es in feinen Nadeln auskrystallisiert, swl. in Holzgeist, Chlf., Aceton u. Ä., wl. in A., unl. in Xylol u. Toluol, l. in k. W., zers. sich mit h. W.; die wss. Lsg. gibt die Rkk. des Cd u. Cu. An der Luft verliert die Verb. Pyridin. — *Verb.* $\{(CdCl_6)(Ni[Py_5][H_2O])_3\}$, aus 40 g Pyridin und 5 g $CdCl_2 \cdot 2NiCl_2 \cdot 12H_2O$, zum Schluß 15 Minuten lang bei Wasserbadtemp., blaues, in h. Pyridin wl., aus diesem in feinen Nadeln sich abscheidendes Krystallpulver, ll. in k. W., gibt in wss. Lsg. die Rkk. des Ni, aber nicht sämtliche des Cd, wird z. B. in verd. salzsaurer Lsg. selbst in der Hitze durch H_2S nicht gefällt, in salpetersaurer Lsg. dagegen sofort, swl. nicht ohne Zers. in Ä., A., Amylalkohol, wl. in Chlf., Aceton u. Holzgeist ohne Zers., unl. in Xylol u. Toluol, verliert an der Luft Pyridin. (Ann. scient. Univ. Jassy **10**. 175 bis 182. Mai. Jassy. Lab. f. anorg. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Ch. Hollande, *Antikoagulierungsvermögen der sauren Anilinfarbstoffe gegenüber den Eiweißstoffen.* Versetzt man das Blutserum eines Tieres in der Kälte mit der wss. Lsg. eines Anilinfarbstoffes, so beobachtet man, daß die basischen Farbstoffe einen reichlichen Nd. erzeugen, die sauren Farbstoffe dagegen höchstens eine geringe Trübung hervorrufen. Versetzt man ferner ein Serum mit der genügenden Menge eines sauren Farbstoffes, z. B. Ochsenblutserum mit dem gleichen Raumteil einer 2%ig. Lsg. von Kongorot, so kann die Fl. zum Sieden erhitzt und selbst im Autoklaven bei 120° sterilisiert werden, ohne daß sie koaguliert. Verwendet man nur gerade so viel Farbstofflsg., daß beim Kochen keine Koagulierung erfolgt, so erstarrt die Fl. beim Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte. Wie die Blutsera verhalten sich auch die übrigen Eiweißstoffe. Das Antikoagulierungsvermögen der verschiedenen sauren Farbstoffe ist nicht das gleiche: andererseits wird die Eigenart einer Eiweißsubstanz in Ggw. eines sauren Farbstoffes verändert, wenn die Fl. zum Sieden erhitzt wird. Die Agglutinine, Hämolysine und das Alexin werden durch den Zusatz eines sauren Farbstoffes in der Kälte nicht zerstört.

Die Verbb. der sauren Farbstoffe mit den Eiweißstoffen werden durch 90%ig. A., HNO_3 und 40%ig. Formol in der Kälte gefällt, desgleichen durch 10%ig. Essigsäure, jedoch ist dieser Nd. im Überschuß des Fällungsmittels ll. Ammoniumsulfat erzeugt im Überschuß gleichfalls einen reichlichen Nd., während Sättigen der Fl. durch NaCl nur eine geringe Trübung bewirkt. $^1/_{10}$-n. Natronlauge ruft keine Fällung hervor. Diese Ndd. zeigen die Farbe des betreffenden Farbstoffes, während die überstehende Fl. kaum gefärbt ist. Die sauren Anilinfarbstoffe bilden also mit den Eiweißstoffen gefärbte Acidalbumine, welche durch Hitze nicht gefällt werden.

Die eingangs erwähnte Gallerte kann nach ihrer Sterilisation bei 120°, voraus-

gesetzt, daß ein ungiftiger Farbstoff, z. B. Kongorot, verwendet wird, als Nährboden für bakteriologische Unterss. dienen. Die in der Histologie mit den sauren Farbstoffen erhaltenen Färbungen müssen als das Resultat von physikalisch-chemischen Rkk. (Eosinophilie, Acidophilie) betrachtet werden u. können nicht als rein physikalische Erscheinungen (Adsorption, Lsg.) aufgefaßt werden. (C. r. d. l'Acad. **162**. 959—61. [19/6.*].) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

W. Fahrion, *Zur Kenntnis des Ricinusöles.* Aus 20 g *Ricinusöl* wurde durch Schütteln mit PAe. 0,575 g Öl von der JZ. 94,5 gewonnen. Aus 5 g Ricinusölfettsäure löste PAe. 0,995 g S. von der JZ. 96,7, SZ. 186,7. Die Jodzahlen bestätigen die Angabe von LEWKOWITSCH, daß das Ricinusöl auch Fettsäuren mit mehr als eine Doppelbindung enthalten müsse. Unter der Annahme, die gesuchte S. sei *Linolsäure*, würde sich der Gehalt des Ricinusöles an dieser S. auf 2—3% berechnen. Vf. fand ferner, daß das Ricinusöl mehrere % *Ölsäure* enthält. Von der in PAe. übergehenden geringen Menge Ricinolsäure läßt sich die Ölsäure dadurch trennen, daß ihr Bromierungsprod. in PAe. l. ist, während dasjenige der Ricinolsäure unl. ist. Die in PAe. l. Anteile der Ricinusölfettsäuren werden mit Br behandelt. Dibromricinolsäure fällt als Öl aus. Die klare Lsg. wird verdunstet, der Rückstand in A. mit Zn entbromt. Nach Ausschütteln mit PAe. + HCl wird der Verdunstungsrückstand aus PAe. verseift u. die Fettsäuren mit HCl abgeschieden. Es blieben in der Kälte krystallisierende Fettsäuren zurück (F. 29°, JZ. 88,4). Zur Abscheidung der Stearinsäure wurden diese Fettsäuren in die Pb-Salze übergeführt und diese mit Ä. ausgezogen. Aus der äth. Lsg. der Pb-Salze wurden fl. Fettsäuren, JZ. 97,8, isoliert. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ wurde aus ihnen *Dioxystearinsäure*, F. 130—131°, isoliert. Der Ölsäuregehalt des Ricinusöles beträgt ca. 3%. Diese Dioxystearinsäure ist von der im Ricinusöl präexistierenden Dioxystearinsäure verschieden. Letztere kann folgendermaßen gewonnen werden: Behandelt man Ricinusölfettsäuren mit PAe., so wird nur ein geringer Teil gel., die SS. nehmen aber, wie das Ricinusöl selbst, ziemlich viel PAe. auf. Das anfänglich klare Gemisch scheidet beim Stehen Dioxystearinsäure, gemischt mit Ricinolsäure, aus. Der Nd. wird mit Ä. behandelt, wobei die Dioxysäure zurückbleibt; seidenglänzende Nadeln aus A.; F. 144° (korr.), SZ. 175,0. (Chemische Umschau d. Fett- u. Harz-Ind. **23**. 60—61. Mai. 71—72. Juni.) SCHÖNFELD.

A. Weis, *Über Palmkernprovenienzen.* Vf. hat eine Anzahl *Palmkerne* verschiedener Provenienz untersucht u. fand deren *Ölgehalt* zwischen 46,26—52,34% gelegen. Die besseren ölreichen Sorten sind schwarz bis schwarzgrau, die geringeren Sorten sehen matt u. dunkelgrau aus. Rotbraune, noch nicht ausgereifte Kerne bleiben im Ölgehalt um 2—5%, in Einzelfällen um beinahe 10% hinter ausgereiften Kernen zurück. (Seifenfabrikant **36**. 357—58. 24/5.) SCHÖNFELD.

F. Henrich, *Über Föhrenbalsam.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. bespricht zunächst die Gewinnung aus der Föhre (Pinus silvestris), ferner die Verarbeitung mit nicht überhitztem und mit überhitztem Wasserdampf und die Unters. von Destillat (Fraktionierung, D. und Drehungsvermögen) und Rückstand. Letzterer ist ein gelbliches Harz, das nach Ausziehen mit 70%ig. A. fast weiß wird, den F. 140—142° besitzt und wahrscheinlich Abietinsäure ist. (Chem.-Ztg. **40**. 673—74. 9/8. Erlangen.) RÜHLE.

C. O. Swanson und **E. L. Tague**, *Eine Studie über gewisse Bedingungen, die die Aktivität der proteolytischen Enzyme des Weizenmehles beeinflussen.* Es ist die

Formaldehydtitration zur Best. des im *Weizenmehl* in der Aminoform vorhandenen N beschrieben, sowie die Verwendung als ein Mittel zur Messung der durch die im Mehl vorhandenen proteolytischen Enzyme hervorgerufenen Proteinspaltung. Von den verschiedenen verwendeten Salzen üben NH_4Cl und $CaCl_2$ den größten beschleunigenden Einfluß auf die Proteinspaltung aus. Die im Weizenmehl vorhandenen proteolytischen Enzyme rufen eine schnellere Proteinhydrolyse in Ggw. von getrocknetem Eialbumin hervor, was bei Verwendung von Casein nicht der Fall ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1098—1108. Mai. [16/2.] Manhattan, Kansas. Chem. Dept. of Kansas Agricultural Experiment Station.) STEINHORST.

J. M. Nelson und **Edward G. Griffin**, *Die Absorption der Invertase.* Auf einem neue Wege ist erwiesen, daß *Invertase* kolloidaler Natur ist, und daß die Rk. zwischen dem Enzym und Rohrzuckerlsgg. von dem Kontakt beider Phasen abhängig ist. Die Aktivität der Invertase (aus Hefe) wird nicht beeinflußt, ob das Enzym von einem festen Körper, wie Tierkohle, absorbiert ist, oder von einem kolloidalen gleich Saponin, Serum oder Eialbumin. Im Gegensatz zu den Ansichten verschiedener Autoren wurde gefunden, daß das Versetzen der absorbierten Invertase durch ein zweites Kolloid ohne Einfluß auf die Aktivität ist. Invertase kann durch Absorption mittels eines festen Körpers aus einer wss. Lsg. entfernt werden und durch ein zweites Kolloid, einheitlich in der Lsg. suspendiert, in Lsg. gebracht werden. ERIKSONs Beweis (Ztschr. f. physiol. Ch. **72**. 324; C. **1911**. II. 702), daß Rohrzucker mittels Tierkohle absorbierte Invertase freimachen kann, ist nicht stichhaltig. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1109—15. Mai. [11/3.] New York. Columbia Univ. Organ. Lab. and the HARRIMAN Research Lab.) STEINHORST.

H. Wester, *Über Harnstoffspaltung durch Sojabohnen.* Aus den Verss. geht zweifellos hervor, daß weder an der Oberfläche, noch im Inneren der *Sojabohnen* vorkommende Bakterien die *Harnstoffspaltung* verursachen. Das ureolytische Vermögen kommt einem l. Enzym (*Urease*) der Bohnen zu. *Urobacillus Pasteurii* vermag nicht Harnstoff in der Lsg. zu spalten (vgl. MOM, Chemisch Weekblad **13**. 255; C. **1916**. I. 1251). Verss. bestätigen die bereits bekannte Tatsache, daß die Wirkungsgeschwindigkeit der Sojabohnenurease mit der Enzymmenge zusammenhängt. Einw. von Sonnenlicht hat eine Abnahme der Wirksamkeit des Enzyms zur Folge. Die Sojabohnen selbst enthalten keinen Harnstoff. — *Best. von Harnstoff im Harn:* 2 ccm eines Glycerin-Wasserauszugs des Sojamehles werden mit 5 ccm Harn und 50 ccm W. versetzt; nach 12-stdg. Stehen bei Zimmertemp., bezw. nach 4 Stdn. bei 30° oder 3 Stdn. bei 50° wird der Inhalt gegen Methylorange titriert. (Pharm. Zentralhalle **57**. 423—30. 22/6. Haag.) SCHÖNFELD.

A. Stutzer, *Die Wirkung von Blei als Reizstoff für Pflanzen.* Vf. berichtet über Düngungsverss. unter Anwendung kleiner Mengen *Pb-Nitrat.* Das Pb-Salz verdient als Reizstoff Beachtung, wenn auch noch näher festzustellen ist, bei welchen Pflanzenarten u. in welchen Mengen es anzuwenden ist. Das Nitrat verwandelt sich im Boden in $PbSO_4$ u. in Carbonat. Das Pb scheint aber hierdurch nicht unwirksam zu werden, weil die Verbb. sehr fein verteilt sind. (Journ. f. Landw. **64**. 1—8. 29/6. Agrik.-chem. Inst. Univ. Königsberg.) SCHÖNFELD.

L. R. Grote, *Zur Frage des Blutbefundes bei Tetanus.* Beim Tetanus findet sich eine neutrophile Leukocytose, die sowohl absolut wie relativ ist. Die Leukocytose ist abhängig von der Intensität der Muskelkrämpfe. Bei intralumbaler Injektion des Heilserums kann die Leukocytenzahl im Blut absinken, unter gleichzeitiger Ansammlung der weißen Blutkörperchen im Liquor cerebrospinalis. Wäh-

rend der Muskelkrämpfe läßt sich weniger Glykogen in den Leukocyten nachweisen als während der Rekonvalescenz. Parallel gehend hierzu scheinen die Muskelkrämpfe eine Hypoglykämie hervorzurufen. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 938 bis 940. 3/8. Halle. Med. Univ.-Klinik.) BORINSKI.

Alfred Schnabel, *Die Komplementablenkungsreaktion bei gegen Typhus Geimpften.* Vf. hat beobachtet, daß die Komplementablenkungsreaktion in den ersten Monaten nach der Typhusschutzimpfung bei mindestens der Hälfte der Geimpften positiv ausfällt und erst nach 4—5 Monaten negativ wird. Manche Sera reagieren auch noch später positiv. In diagnostischer Hinsicht ist demnach die positive Rk. nur bei Nichtgeimpften oder bei vor mehr als 4 Monaten Geimpften zu verwerten. Die abweichenden Angaben von FELKE (Münch. med. Wchschr. **62**. 578; C. **1915**. II. 102) sind dadurch zu erklären, daß dieser wahrscheinlich Sera von Personen untersuchte, die vor mehr als 4—5 Monaten geimpft worden waren. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 981—82. 3/8. MUNKÁCs Epidemielab. des K. K. Reservespitals.) BORINSKI.

A. W. van der Haar, *Über die chemische Natur der oxydierenden Fermente.* Zusammenfassende Darst. der Ergebnisse der Unterss. des Vfs. über die *Hederaperoxydase* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1321. 1327; C. **1910**. II. 233). (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **41**. 312—15. 15/4. Utrecht.) SCHÖNFELD.

Pasquale Manetta, *Über das Verhalten der Pankreaslipase während der starken Temperaturerhöhungen bei Infektionen.* An Hunden mit Pankreasfistel ließ sich feststellen, daß das Pankreassekret Neutralfett nahezu in konstantem Verhältnis hydrolysiert, unabhängig von der Nahrung u. in gleicher Weise bei verschiedenen Tieren. Bei Tieren, in denen ein eitriger Vorgang mit Fieber sich abspielt, wurde zuweilen eine erhebliche Verminderung der Lipase beobachtet, z. B. bei einem nach der Operation spontan entstandenen Abszeß, in dem sich Staphylokokken, Streptokokken und Pyocyaneus fanden, nach künstlicher Infektion mit Bact. coli und bei einer Lungenentzündung mit hohem Fieber. Diese Veränderung tritt aber nicht regelmäßig auf, in einem Vers., bei Infektion mit Staphylococcus aureus, wurde sogar eine geringe Steigerung des lipolytischen Vermögens beobachtet. Es ist daraus zu schließen, daß nicht die erhöhte Temp. an sich die Schädigung bewirkt. Vielleicht handelt es sich um eine spezifische zerstörende Wrkg. gewisser Bakterien auf die Tätigkeit des Pankreas oder auch direkt auf das Sekret. Unterss. zur Aufklärung dieser und anderer Fragen sind im Gange. (Arch. d. Farmacol. sperim. **22**. 49—60. 15/7. Roma. Inst. f. chirurg. Pathol. d. Kgl. Univ.) SPIEGEL.

J. H. Long und **F. Fenger**, *Über die Reaktionen des Pankreas und anderer Organe.* II. Mitteilung. (I. Mitt., Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2213; C. **1916**. I. 22.) Aus den zahlreichen angestellten qualitativen Experimenten über einzelne Organe frisch geschlachteter Tiere folgt, daß die normale *Pankreasreaktion* ausgesprochen sauer ist. Dies bestätigt u. erweitert die Schlußfolgerungen der ersten Mitteilung über die Pankreas von Schweinen, Rindern und Schafen. Die quantitativen Beziehungen sind untersucht an Organen, die von September bis Dezember gesammelt sind, um mögliche von der Jahreszeit, bezw. vom Füttern abhängige Änderungen zu vermeiden. Die erhaltenen Resultate zeigen, daß die Rkk. der Pankreasen der drei Tierarten im wesentlichen zwischen den Werten $P_H = 5{,}5$ bis 5,7 liegen. Ein Einfluß der Jahreszeit, sowie der Lebensbedingungen des Tieres scheint nicht vorzuliegen. Diese Ionenkonzentration ist nahezu eine Konstante u. ist unzweifelhaft ein Faktor von physiologischer Wichtigkeit. Ähnliche Versss. sind mit den Organen anderer Tiere angestellt. Es ergab sich, daß die Ohrspeichel-

drüse, die Leber und die Milz saure Rk. zeigen, aber nicht in dem Maße wie die Pankreas, während die Galle schwach alkalisch oder neutral, und die Schilddrüse praktisch neutral reagiert. Zur Unters. der Gründe der sauren Pankreasreaktion ist Preßsaft hergestellt, derselbe ist reich an Phosphaten, während Sulfate fehlen, und Chloride nur in Spuren vorhanden sind. Von Metallen ist Kalium am reichlichsten vorhanden, aus den Beziehungen der Metalle zur Phosphorsäure folgt eine schwach saure Rk. Im Anschluß an diese Rk. der anorganischen Salze ist gefunden, daß die vorhandenen Nucleoproteine saure Rk. geben, und daß wenigstens eins von diesen, daß *α-Proteid* von HAMMARSTEN, mit sekundärem Natriumphosphat leicht in Lsg. geht, in der Lsg. wandelt sich die Rk. des Phosphates von einer alkal. in eine saure um, wahrscheinlich unter B. eines primären Phosphates. Die ausgesprochen saure Rk. des Pankreas, die stärker ist als die anderer Organe, scheint durch die Anwesenheit von sauren Phosphaten und sauren Nucleoproteinen bedingt zu sein. Die Alkalisalze der Nucleoproteine sind in W. ll. und finden sich daher im Zentrifugen-, bezw. Preßsaft. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1115—28. Mai. [27/3.] Chicago, Ill. Lab. of the Northwestern Univ. Medical School and the Research Lab. of ARMOUR and Comp.) STEINHORST.

S. Baglioni, *Thermische Prozesse in Nervenzentren. V. Einwirkung von narkotischen Mitteln und mechanischer Kompression auf die Wärmetönung des präparierten Krötenzentralnervensystems.* (IV. Mitteilung vgl. S. 501.) Äther, Äthylalkohol, Chloroform u. Kohlensäure wurden mit einem Luftstrome auf die Präparate aufgeblasen und dabei festgestellt, daß die Wärmetönung zurückgeht. Mechanische Kompression erhöht die Wärmetönung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 742 bis 746. 4/6. Sassari. Physiol. Inst. d. Univ.) GRIMME.

R. A. Houstoun, *Eine Theorie des Farbensehens.* Vf. entwickelt eine Theorie, welche den Vorgang der *Farbenempfindung* auf der Netzhaut und im Gehirn erklären soll. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **92**. 424—32. 1/7. [3/4.] Glasgow. Univ.) BUGGE.

Wilhelm Löffler, *Über Harnstoffbildung in der isolierten Warmblüterleber.* Durchströmung der Leber von Hunden u. Kaninchen mit Blut ohne Zusatz führte zu keiner nennenswerten B. von Harnstoff, wenn die Leber nach 72-stünd. Hungern entnommen war, wohl aber bei während der Verdauung entnommener. Erhebliche Anreicherung des Blutes an Harnstoff erfolgte bei Zusatz von NH_4-Salzen, *Glykokoll*, *Alanin*, *Leucin*, *Asparaginsäure*, *Glutaminsäure* oder *Serin*, nicht merklich nach *Tyrosin*, *Cystin*(?) oder *Taurin*. Eine Abspaltung von NH_3 aus den wirksamen Aminosäuren durch Leberbrei war nicht festzustellen. (Biochem. Ztschr. **76**. 55 bis 75. 10/8. [19/4.] Straßburg i. E. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Joh. Feigl (mit **A. V. Knack** und **H. Koopmann**), *Chemische Blutuntersuchungen an den Teilnehmern eines Armeegepäckmarsches.* Teil I. *Über Umsatz und Ausscheidung von Blutfarbstoff: Hämoglobinämie, Hämatinämie und Hämoglobinurie.* (Vgl. S. 186.) Die spektroskopische Unters. des Serums von sogleich nach dem Marsche entnommenem u. zentrifugiertem Blute ergab bei mehr als der Hälfte der untersuchten Teilnehmer (15 von 27) Befunde von Blutfarbstoff, großenteils nur Hämoglobin, in einer geringen Zahl nur Hämatin, in einer weiteren beide. Zerfall dieser Farbstoffe unter B. von Bilirubin konnte in 24 Stdn. nicht nachgewiesen werden. Im Urin wurde Blut chemisch in 19 Fällen nachgewiesen; von diesen hatten 12 auch Befunde im Blutserum ergeben, und zwar 9 Oxyhämoglobin für sich oder zusammen mit Hämatin, nur 3 Hämatin allein. In nur 2 von den

Fällen mit Oxyhämoglobin im Serum, dagegen 5 von den Fällen mit n. Serum enthielt der Harn auch Erythrocyten. (Biochem. Ztschr. **76**. 88—106. 10/8. [19/4.] Hamburg-Barmbeck. Chem. Lab. d. Allgem. Krankenhauses.) SPIEGEL.

Georg Haas, *Zur Frage der Glykokollbildung im Tierkörper.* Bei dem Gedankengange HOFMEISTERS über den oxydativen Abbau des Eiweißmoleküls lag die Annahme von *Aminomalonsäure* als Zwischenprod. nahe. Da sie im Reagensglase sehr leicht unter Abspaltung von CO_2 Glykokoll bildet, konnte sie als dessen Vorstufe im Tierkörper in Betracht kommen. Aber weder mit Leberbrei, noch bei Durchblutung der überlebenden Leber ließ sich ein solcher Übergang nachweisen. Auch *Glutaminsäure* und *Asparaginsäure* lieferten im Durchblutungsversuche kein Glykokoll. Ebensowenig war eine synthetische B. desselben aus *Glyoxal* im Durchblutungsversuch festzustellen. — Da die B. von Glykokoll aus Aminomalonsäure möglicherweise in einem anderen Organ als in der Leber erfolgen könnte, wurde diese auch als Na-Salz intravenös Kaninchen beigebracht. Sie erwies sich dabei als giftig. 1—1,5 g bedingten regelmäßig den Tod, offenbar unter Einw. auf Atem- und Gefäßzentrum. Im Harne war die Hauptmenge der Aminomalonsäure unverändert, kein Glykokoll nachweisbar. (Biochem. Ztschr. **76**. 76—87. 10/8. [19/4.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

S. Bergel, *Die biologische Bedeutung des Fibrins für die Wundheilung und die Knochenneubildung.* Eine einfache Schnittwunde, deren Ränder aneinanderliegen, heilt von selbst. Die Wundränder verwachsen jedoch nicht einfach ohne Zwischensubstanz miteinander, sondern die anatomischen Befunde zeigen, daß selbst bei völlig aseptischer Heilung und bei genauester Anpassung der Wundränder in dem Wundspalt eine dünne Fibrinschicht vorhanden ist, daß kurze Zeit nach der Verletzung Leukocyten in die Wunde einwandern, daß dann eine Fibroplasten- und Bindegewebswucherung eintritt, die von neugebildeten Gefäßen begleitet ist, und daß schließlich vom Rande her die Epithelisierung zustande kommt. Es wird die Frage erörtert, wodurch diese Heilungsvorgänge ausgelöst werden. Vf. hat die einzelnen Bestandteile des Blutes gesondert und in Kombination miteinander geprüft, indem er sowohl Serum, als die roten Blutkörperchen, als das Fibrin einerseits und defibriniertes Blut und Vollblut andererseits Tieren injizierte und die dadurch bewirkten Veränderungen in gewissen Zeitabständen makroskopisch und mikroskopisch untersuchte. Diese Verss. führten zu folgenden Ergebnissen: Körpereigenes Serum u. fremde Sera haben auf die Granulation- u. Bindegewebsneubildung keinen Einfluß. Ebenso verhalten sich körpereigene, wie körper- und artfremde rote Blutkörperchen. Dagegen bewirkt künstlich einverleibtes Fibrin eine intensive B. von Granulationsgewebe, das sich später in Bindegewebe umwandelt. Weitere Unterss. zeigten, daß sich fremdartiges Fibrin in prinzipieller Beziehung nicht vom körpereigenen unterschied. In derselben Weise, wie der Nachweis für die granulations- und bindegewebsanregende Wrkg. durch Injektion der einzelnen Komponenten des Blutes unter die Haut, in die Muskeln, in die Sehnen etc. erbracht wurde, konnte auch seine biologische Bedeutung für die Knochenneubildung und seine das Periost in spezifischer Weise zur Kallusbildung anregende Wrkg. durch subperiostale Injektionen der einzelnen Blutbestandteile nachgewiesen werden. Das Fibrin, das bei Verwundungen, Knochenbrüchen etc. die Folge der Verletzung ist, bildet somit auch gleichzeitig die Ursache für die Heilung der Verletzung. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1111—14. 1/8. Berlin.) BORINSKI.

Rudolf Höber, *Zur physikalischen Chemie der Erregung und der Narkose.* Besprochen werden die Unterss. über die Polarisierbarkeit tierischer Membranen

und die Änderungen ihrer Ionenpermeabilität unter dem Einfluß der Erregung, sowie über den psychogalvanischen Reflex. Bei der Narkose handelt es sich um eine Beeinflussung der im Falle der Erregung normalerweise auftretenden Depolarisation der Membranen. (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 296—301. 1/8. [28/5.] Kiel. Physiolog. Inst. d. Univ.) Byk.

Cesare Paderi, *Über das Verhalten der Zuckersäure im Organismus.* Konz. Lsgg. des Na-Salzes, innerlich gegeben, zeigen starke Reizwrkg.; auf diese und nicht, wie P. Mayer (Ztschr. f. klin. Med. **47**. Heft 1 u. 2; C. **1903**. I. 474) meint, auf die B. von Oxalsäure, ist wahrscheinlich der Tod von Versuchstieren zurückzuführen; denn dieselbe Menge, die in konz. Lsg. tötete, hatte in verd. nicht diese Wrkg. Das Auftreten von Oxalsäure im Harn wird im übrigen bestätigt, aber im Gegensatz zu Mayer festgestellt, daß auch ein großer Teil der Zuckersäure unverändert in den Harn übergeht. Nach subcutaner Zufuhr sind die Ergebnisse die gleichen; danach fanden sich auch in den Faeces Spuren von Zuckersäure. Ein Teil dieser wird vom Organismus zurückgehalten. Bei Verss., ihr Schicksal aufzuklären, ergab sich, daß sie in vitro durch Blut, Leber, Pankreas u. Muskeln nicht angegriffen wird. (Arch. d. Farmacol. sperim. **22**. 96—112. [1/8.] Pisa. Inst. für experim. Pharmakol. u. Toxikolog. d. Kgl. Univ.) Spiegel.

E. O. Folkmar, *Über parenterale Rohrzuckerinjektionen und die „angebliche" Invertinbildung.* Die Befunde bzgl. der Fragen, ob Rohrzucker, parenteral einverleibt, gänzlich als solcher in den Harn geht oder teilweise im Organismus verarbeitet wird, u. ob sich dabei Invertin bildet, stehen noch im Gegensatz zueinander. Vf. stellte Verss. an 8 Kaninchen, 5 Ziegenböcken, 4 Hunden, 1 Schaf u. 1 Ferkel an (abgesehen von weiteren Verss., die nicht völlig durchgeführt werden konnten). Die Zuckerinjektionen wurden subcutan, intravenös oder dauernd intravenös vorgenommen. Beim Schaf u. Ferkel wurde die injizierte Rohrzuckermenge im Harn wiedergefunden, bei den anderen hielt der Organismus schwankende Mengen davon, bei großen Gaben bis ca. 40%, zurück. Nach großen Mengen zeigten sich Nierenschädigungen, die möglicherweise für die in solchen Fällen beobachtete erhebliche Retention von Bedeutung sind. Eine Anpassung bei Zusatz von großen Mengen Rohrzucker zur täglichen Nahrung scheint für das Verhalten des Tieres gegenüber parenteral zugeführtem keine Rolle zu spielen. In keinem Falle gelang der Nachweis von Invertin im Blute durch maßanalytische und polarimetrische Unters. vor und nach Aufenthalt im Thermostaten. (Biochem. Ztschr. **76**. 1—54. 10/8. [14/4.] Kopenhagen. Physiolog. Lab. d. Univ.) Spiegel.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Sartory und **Ph. Lasseur**, *Über eine neue pathogene Hefe: Saccharomyces Le Monnieri.* (Vgl. S. 195.) Im Auswurf eines an Bronchitis erkrankten Soldaten fanden Vff. eine neue pathogene Hefe, welche in ihrer Form dem Cryptococcus Hilchristi gleicht, sich von diesem aber durch ihre übrigen botanischen (Größe, B. von Ascosporen) und ihre biologischen Eigenschaften unterscheidet. Das Wachstumsoptimum liegt zwischen 25 und 30°. Die neue, Saccharomyces Le Monnieri genannte Hefe gedeiht auf allen üblichen Nährböden; sie vergärt d- und l-Glucose, Maltose und Saccharose, nicht aber Lactose u. Galaktose und ist ohne Wrkg. auf Inulin, Stärke u. Mannit. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **23**. 151—57. Mai—Juni.) Düsterbehn.

Th. Bokorny, *Einige Versuche über das Fett in der Bierhefe (meist Brauereipreßhefe).* (Vgl. S. 409. 410.) Die Verss. zur Erhöhung des Fettgehalts der Hefe wurden

fortgesetzt. Durch 2—3-tägige Kultur der Hefe in Nährlsgg., auch in den besten, kann eine Anhäufung von Fett in der Hefe nicht erzielt werden. Dies geht aus Verss. hervor, bei denen als C-Quelle Zucker, als N-Quelle Aminokörper geboten waren. Von sämtlichen Verss. zur Fettanhäufung in der Hefe führten nur solche zum Ziele, bei denen reichlich Pepton in der Nährfl. enthalten war. (Biochem. Ztschr. **75**. 346—75. 6/7.) SCHÖNFELD.

Th. Bokorny, *Emulsin und Myrosin in der Münchener Brauereipreßhefe (zum Teil auch in Getreidepreßhefe)*. (Vgl. S. 409.) Wird *Preßhefe* mit Amygdalin, bezw. myronsaurem K unter Zusatz von W. zu einem Brei angerieben, so beginnt nach 24—48 Stdn. eine Gärung, und man bemerkt dann auch den Geruch nach den Spaltungsprodd. (Benzaldehyd, Senföl). Die Hefe enthält also *Emulsin* u. *Myrosin*. Mit W. sind die beiden Enzyme aus trockener Preßhefe nicht extrahierbar. Der Gehalt der Hefe an Myrosin und Emulsin ist relativ gering. — *Empfindlichkeit der Enzyme gegen chemische Agenzien* (vgl. C. **1916**. I. 1261). Nachzutragen ist folgendes: 0,5% H_2SO_4, bezw. 0,5% Formaldehyd vernichten das *Hefemyrosin*, 0,1% tötet nicht ganz; das Enzym wird ferner durch 0,5—1% NaOH getötet. Chloral schadet Senfmyrosin viel weniger als Salicylsäure, Borax ist unter 6% wirkungslos. Senfmyrosin wird durch 50%ig. A. in 24 Stdn. vernichtet. Hefemyrosin verträgt absol. A. 1 Stde. lang. Senfmyrosin verträgt das Austrocknen nicht. Trockenhefe enthält noch wirksames Myrosin. Tötungstemp. für Senfmyrosin bei 85°; bei 0° unwirksam. — *Mandelemulsin* wird durch 0,135%ige HCl unwirksam. *Hefeemulsin* wird durch 0,5% H_2SO_4 oder 0,5% Essigsäure vernichtet, 0,1% H_2SO_4 reicht nicht. Alkalien sind für Mandelemulsin schädlich. 50%ig. A. zerstört bei 24-stdg. Einw. das Hefeemulsin nicht; nicht einmal A. bringt das fertig. Mandel- u. Hefeemulsin ertragen das Austrocknen. Wirkungsoptimum für Mandelemulsin 45—50°; Zerstörungstemp. 70° (trocken erträgt es 100° mehrere Stunden); 80°, sogar 50° töten das Hefeemulsin. — 0,25% HCl wirkt schädigend auf die Verzuckerung durch *Speicheldiastase* ein; einen schädlichen Einfluß haben ferner schon schwache Alkalien. Bei der Darst. des Ferments wurde Alkoholfällung verwendet. Getrocknete steinharte Hefe enthielt noch wirksame Diastase; sie kann als trockenes Pulver hergestellt werden. — *Malzdiastase* wirkt am besten bei 50—55°, 75° töten. — (Magen-)*Pepsin* erträgt bis zu 1% HCl; gegen Alkalien ist es sehr empfindlich; sogar 0,5—1%ige Sodalsg. zerstört das Pepsin sehr rasch. Pepsin wird durch geringe Mengen Phenol in seiner Wrkg. gestört; Chlf. hemmt nur in größeren Dosen; Formaldehyd wird bis zu 5% ertragen. 20% A. sollen schon jede Verdauung verhindern. In der Trockenhefe ist wirksames Pepsin enthalten. Trockenes Pepsin erträgt 100°, in Lsg. wird es durch 55—57° vernichtet. — Pankreas*trypsin* soll schon bei einem Säuregehalt von $^1/_{1000}$ nicht mehr wirken, bei schwach alkal. Rk. wirkt es am besten; Thymol, Chlf., NaF hemmen; sehr schädlich wirkt Formaldehyd; Schwermetallsalze wirken hemmend. 60° ist die Optimaltemp.; bei 75—80° hört die Fermentwrkg. auf. — *Katalase* wird durch 1%ige Mineralsäure fast momentan getötet; dieselbe Wrkg. hat 1% NaOH. 0,1% $HgCl_2$ ist sehr schädlich; 4—5% Formaldehyd zerstört sehr rasch; HNO_2 ist sehr schädlich; H_2O_2 wirkt in größeren Mengen schädlich; A. ist unschädlich; Tötungstemp. 72—75°; wirksame Katalase kann als Pulver hergestellt werden. — 1% HCl oder Oxalsäure tötet *Hefemaltase* ab, 1% Essigsäure nicht ganz. 0,5% NaOH wirkt auf Maltase binnen 4 Tagen nicht vernichtend, wohl aber 1%; 0,02% fördert. Hefemaltase wird durch 1%ig. Phenol in 24 Stdn. unwirksam; 0,1% schadet ihr nicht. Terpentinölwasser schädigt binnen 24 Stdn. stark; 0,1% Thymol vernichtet; Chloroformwasser tötet in 24 Stdn.; 0,01% $AgNO_3$ oder 0,02% $HgCl_2$ töten; 0,1% Formaldehyd schädigt, 1% tötet. Durch A. wird

Hefemaltase sehr leicht vernichtet; 5%ig. A. schädigt schon etwas. Das Austrocknen (mit der Hefe) erträgt Maltase nicht. — Weitere Verss. bestätigten die Ausführungen des Vfs. (vgl. PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **156**. 443; C. **1914**. I. 1515) über die chemische Bindung der Gifte durch das Hefeprotoplasma. (Biochem. Ztschr. **75**. 376—416. 6/7. [15/4.].) SCHÖNFELD.

H. L. Honigmann, *Neue Untersuchungen über Magenhefen.* In dem Mageninhalt eines an hochgradiger Ektasie des Magens leidenden Patienten wurden drei verschiedene Hefenarten, eine rosa gefärbte, die den Hauptbestandteil bildete, eine weiße u. eine graue gefunden. Es wird zunächst über die weiße Form berichtet. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1153—54. 8/8. Cöln a. Rh. Festungslazarett XVIII.) BORINSKI.

M. Dorset und **R. R. Henley**, *Erzeugung von klarem und sterilisiertem Antihogcoleraserum.* Vorläufige Mitteilung. Bisher wurde in den Vereinigten Staaten lediglich defibriniertes Blut von überimmunisierten Schweinen benutzt, weil die Gewinnung des Serums in genügender Menge und ohne Trübungen auf Schwierigkeiten stieß. Angesichts der Übelstände, die mit der Verwendung des Blutes, besonders auch wegen der Möglichkeit von Infektionen infolge der Nichtsterilisierbarkeit, verbunden sind, wurde versucht, die Schwierigkeiten zu beseitigen. Als geeignetes Mittel ergab sich Zusatz von 1% Extrakt aus gewöhnlichen weißen Gartenbohnen (manche andere Bohnenarten liefern Extrakte mit Reizwrkg.) und 1% NaCl vor dem Zentrifugieren. Man erhält dann durch Zentrifugieren 70% eines klaren, gut wirksamen Serums, das durch Erhitzen auf 60° während $^1/_2$ Stde. sterilisiert werden kann, ohne zu gerinnen. (Journ. of Agric. Res. Dep. of Agricult. **6**. 333—38. 29/5. Washington. Bureau of Animal Industry. Biochem. Abteil.) SPIEGEL.

O. Ferrier, *Notiz über einen in der cephalorhachitischen Flüssigkeit nach einem infolge Verwundung entstandenen Gehirngeschwür aufgefundenen Bacillus.* (Vgl. S. 26.) Vf. fand in der cephalorhachitischen Fl. nach vorausgegangener Trepanation einen Diplobacillus, welcher an der Luft Sporen bildet, bei Luftabschluß aber seine Form beibehält, durch Anilinfarbstoffe schlecht, durch den Gramfarbstoff nicht gefärbt wird, Milch nicht koaguliert, Zucker nicht vergärt, Gelatine nicht verflüssigt. Ein Kaninchen ging nach intraperitonealer Einspritzung der anaeroben Kulturflüssigkeit innerhalb 24 Stdn. zugrunde. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **14**. 39—41. 16/7.) DÜSTERBEHN.

E. Gildemeister, *Über Dauerausscheider von Paratyphus B-Bacillen.* Es kam ein Fall zur Beobachtung, in dem die Ausscheidung jahrelang anhielt, aber nicht durch Stuhl u. Urin, sondern durch eine Fistel, die nach einer seinerzeit im Verlaufe des angeblichen Typhus entstandenen Ostitis verblieben war. Die entleerten Bacillen erwiesen sich durchaus als Paratyphus B; es dürfte sich also bei der 11 Jahre zurückliegenden Erkrankung auch um eine Infektion mit diesem gehandelt haben. — In einem anderen Falle erfolgte die Ausscheidung durch den Stuhl, anfangs mit längeren oder kürzeren Zwischenräumen, dann jedoch fast mit jeder Entleerung. Wo das Ergebnis positiv war, fanden sich auf DRIGALSKI-CONRADIschen Platten durchgängig fast Reinkulturen von Paratyphuskolonien, aber die sich entwickelnden Kolonien wiesen verschiedene, scharf voneinander abgrenzbare Typen auf: 1. Kolonien von n. Aussehen, 2. Mischformen, zusammengesetzt aus Bakterienmasse von Normalkolonien und einer zart u. flach wachsenden, durch metallischen Glanz ausgezeichneten, 3. trübe Formen, etwas größer, als n. Kolonien, weniger durchsichtig, mit leicht unregelmäßigem Rande und geriffelter Oberfläche, 4. Q-Formen, entsprechend der von v. LINGELSHEIM für diesen Typus gegebenen Beschrei-

bung. Die Kolonien 1. lieferten bei Weiterzüchtung außer solchen auch stets solche von 2. und umgekehrt. Die Agglutinierbarkeit der einzelnen Typen war sehr schwankend, mit allen möglichen Übergängen zwischen regelrecht u. nicht agglutinierbaren. Die Formen 4. agglutinierten oft spontan. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. **78**. 129—36. 31/7. Posen. Kgl. Hygien. Inst. u. bakt. Abt. der hyg.-chem. Untersuchungsstelle beim Sanitätsamt des V. Armeekorps.) SPIEGEL.

Köhlisch, *Gelbwachsende, den Bacillen der Typhus-Paratyphusgruppe ähnliche Bakterien.* Vf. hat die von v. HÖVELL (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. **77**. 449; C. **1916**. I. 1086) beschriebenen Formen im Sommer 1915 ebenfalls häufig im Stuhl und Urin typhusverdächtiger Personen gefunden, so daß er geneigt war, ihnen ätiologische Bedeutung für den „abortiven" Typhus zuzuschreiben und es auch jetzt noch dahingestellt läßt, ob sie nicht auch typhoide Erkrankungen hervorrufen, vielleicht die Eigenschaften von Typhusbacillen modifizieren können. Ähnliche Stämme fand er in Erde u. Dung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. **78**. 136—41. 31/7.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Walter Schrauth, *Die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Desinfektionswirkung.* Vf. bespricht die Einw. der Desinfektionsmittel auf den Bakterienleib, die desinfizierenden Wrkgg. der Phenole, der organischen Hg-Verbb. (vgl. Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **70**. 25; C. **1912**. I. 596) und die Desinfektionskraft der Seifen. Auf Grund dieser Beispiele folgert Vf., daß die chemische und physikalisch-chemische Affinität der jeweils angewandten Mittel zu den Bestandteilen des Bakterienleibes und damit ihre chemische Konstitution einer der wichtigsten Faktoren ist, welche für das Vorhandensein und die Größe der Desinfektionswrkg. maßgebend sind. (Deutsche Parfümerie-Zeitung **2**. 185—87. 15/6. 201—3. 29/6. 215—17. 15/7. Berlin.) SCHÖNFELD.

E. Jalowetz, *N-Brot.* (Vgl. ROSSMANN, Chem.-Ztg. **40**. 135; C. **1916**. I. 718 und SALOMON, Münch. med. Wchschr. **63**. 454; C. **1916**. I. 893.) Brot, das unter Verwendung von 92% Mehl und 8% *Nährhefe* hergestellt wurde, war in jeder Hinsicht einwandfrei u. erinnerte weder im Geruch, noch im Geschmack an Hefe. Bei der Herst. des N-Brotes in der Praxis empfiehlt Vf., zur Teigbereitung so viel W. zu verwenden, daß sich ein weicher Teig ergibt, der in Formen gebacken werden muß. Die Unters. eines N-Brotes ergab 42,9% W. und 15,4% Protein in der Trockensubstanz. (Chem.-Ztg. **40**. 617. 19/7.) SCHÖNFELD.

J. J. B. Deuss, *Untersuchungen über Tee. III. Aschengehalt, Gehalt an löslichen Stoffen, Gerbstoffgehalt, Gehalt an ätherischem Öl.* (Vgl. Chemisch Weekblad **13**. 66; C. **1916**. I. 573.) Vf. hat eine größere Anzahl Teesorten untersucht. Der Aschengehalt (ber. auf bei 105° getrockneten Tee) betrug durchschnittlich ca. 5 bis 6%. Die Alkalität der Asche betrug für Javateesorten 76,5—81,3 (ccm n. Lauge auf 100 g Trockensubstanz). Extraktgehalt: 16,4—20, hauptsächlich 16,9—17,9%. Die Alkalität der Extraktasche ist viel höher als die der Asche der entsprechenden Teesorten. Der Gerbstoffgehalt (vgl. Tabellen im Original) wurde nach AWENG-FRANKE (Pharm. Zentralhalle **47**. 599. 887; C. **1906**. II. 1882) bestimmt. Großen Qualitätsunterschieden entsprechen im allgemeinen große Unterschiede im Gerbstoffgehalt. Bei der Beurteilung von Tee auf Grund des Gerbstoffgehaltes muß man jedoch sehr vorsichtig sein. Das durch Wasserdampfdest. gewonnene *äth. Ö*

ist gelb gefärbt und besitzt starken Teegeruch. Durch Dest. im Vakuum läßt sich ein farbloses Öl gewinnen. Durch fraktionierte Dest. kann es in 2 Fraktionen getrennt werden. Die Hauptfraktion geht bei 156° über und riecht nach Tee. Die höher sd. Fraktion geht bei 220° über und stellt *Methylsalicylat* dar. (Chemisch Weekblad **13**. 692—707. 17/6. Buitenzorg.) SCHÖNFELD.

A. A. Besson, *Zur Beurteilung des Tees.* Infolge von Unterschieden im Wassergehalte mehrerer Teeproben nach Beistr. des Vfs. (Chem.-Ztg. **35**. 813; C. **1911**. II. 1608) u. nach solchen PHILIPPEs (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **7**. 37; C. **1916**. I. 529) erörtert Vf. eingehend die Wasserbest. im Tee u. damit zusammenhängende Fragen. Vf. glaubt, im Gegensatz zu PHILIPPE (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **6**. 233; C. **1916**. I. 387) nicht, daß der Wassergehalt von Tee Anhaltspunkte hinsichtlich dessen Herkunft geben könne. Weiterhin geht Vf. kurz auf den Stengelgehalt von Tee und den Kaffeeingehalt der Stengel ein und gibt noch einige Werte für den Gehalt einiger Teeproben an Asche, wasserlöslicher Asche und wasserlöslicher Alkalität und die Veränderungen dieser Werte nach zweijähriger Lagerung. (Chem.-Ztg. **40**. 665—67. 5/8. Basel.) RÜHLE.

B. Heinze, *Die Entwicklung der Sojabohne oder Kaffeebohne (Soja hispida Mönch) und ihre Verwendung.* Zusammenfassende Besprechung des Gehaltes an Nährstoffen, des Anbaues, der Ernte und der Verwertung der Sojabohne. (Die Naturwissenschaften **4**. 478—80. 11/8. Halle a. d. S.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Charles Nicolle, *Versuch vorbeugender Impfung beim Flecktyphus.* Bei einem Transport serbischer Soldaten bot sich Gelegenheit, im Großen das Verhalten gegenüber Blutserum infizierter Tiere zu erproben. Von den damit Geimpften erkrankte keiner, aber auch unter den Nichtgeimpften war infolge der getroffenen Maßnahmen die Erkrankungsziffer gering, so daß ein sicherer Schluß auf den Schutzwert nicht gezogen werden kann. Von Bedeutung ist aber die Bestätigung der vom Vf. früher gefundenen Unschädlichkeit des Serums gegenüber der starken Wrkg. des infizierten Vollbluts. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 38—41. 10/7. [3/7.*].) SPIEGEL.

F. Hutyra und **J. Köves**, *Experimentelle Studien über die Ätiologie und Immunität bei der Schweinepest.* Eingehende Unterss. über Sichtbarmachung u. Kultivierung des Virus ergaben bisher kein greifbares Ergebnis, auch keine Bestätigung der Angaben von KING und DRAKE und ihren Mitarbeitern über die ätiologische Bedeutung der von ihnen beschriebenen Spirochaeta suis oder Spirochaeta hyalos. Das Virus scheint in besonderer Beziehung zu den Erythrocyten zu stehen, von diesen aber leicht an die umgebende Fl. abgegeben zu werden. — Das unter staatlicher Kontrolle in Ungarn hergestellte Immunserum wird in der Weise ausgewertet, daß Läuferschweine mit aufsteigenden Serummengen behandelt und gleichzeitig mit virulentem Pestblut subcutan infiziert, außerdem aber auch noch der natürlichen Ansteckung ausgesetzt werden. Nach Einengen auf $^1/_7$ des Volumens nach dem Verf. von P. BLUMENTHAL (von diesem selbst ausgeführt) hatte das Serum seine Schutzkraft eingebüßt. Die Schutzkörper scheinen schwer zu diffundieren; sie gehen aus den Körpersäften hochimmuner Tiere in künstlich in die Bauchhöhle einverleibte Flüssigkeit, wenigstens innerhalb einer Stunde, nicht in nennenswerter Menge über. Das Serum verträgt jahrelange Aufbewahrung im Eis-

kasten ($2^1/_2$ Jahre), wochenlangen Transport bei verschiedenen Sommer- und Frühjahrstemperaturen und Einfrieren ohne Beeinträchtigung seines Schutzwertes. — Bei Gelegenheit der Schutzverss. konnten ausgedehnte Beobachtungen über die Inkubationszeit nach natürlicher und künstlicher Infektion angestellt werden. Sie zeigten, daß die Erkrankung an Schweinepest stets mit fieberhafter Erhöhung der Temp. beginnt, wozu sich nur in einem Teile der Fälle erst nach mehreren (bis 8) Tagen äußerlich wahrnehmbare klinische Erscheinungen gesellen. Die tatsächliche Inkubationsdauer ist also bedeutend kürzer, als es nach dem Hervortreten dieser Symptome erscheint. Bei manchen Tieren bleibt das Fieber die einzige Rk., besonders häufig, wenn die pathogene Wrkg. des Ansteckungsstoffes durch Behandlung mit Immunserum abgeschwächt wird. Solche Behandlung schützte die Tiere bis zum 6. Tage nach der künstlichen Infektion, blieb aber vom 9. Tage an wirkungslos. Impfung mit Serum allein führt nicht nur eine passive, sondern mittelbar auch eine aktive Immunität herbei, wenn die Impflinge während der Dauer des passiven Impfschutzes der natürlichen Ansteckung ausgesetzt sind, offenbar, indem die Krankheit erworben und in durch den Impfschutz abgeschwächter Weise überstanden wird. Der praktische Wert der Serumimpfung, wie er aus einer Statistik von 1909—14 hervorgeht, besteht in starkem Herabdrücken der Verluste nach Ausbruch der Seuche, dann aber darin, daß die Serumbehandlung bereits infizierter Bestände der Regel nach mittelbar die Entw. einer dauerhaften aktiven Immunität ermöglicht, so daß solche Bestände späteren natürlichen Ansteckungen widerstehen. In manchen, nicht zu weit vorgeschrittenen Fällen ließ sich auch ein therapeutischer Einfluß des Serums auf den Krankheitsprozeß feststellen. — Verss. an 83 Beständen mit 24061 geimpften Tieren ergaben, daß die Simultanimpfung, gleichzeitige Verimpfung von virulentem Blut und Immunserum, geeignet ist, unter gewissen Voraussetzungen auch im Großen die durch Schweinepest verursachten Schädigungen herabzusetzen. Sie kann aber auch erhebliche Verluste verursachen, solange es nicht gelingt, eine Methode zur raschen Feststellung der Virulenz von Pestblut ausfindig zu machen, um hiernach die Menge des zu verwendenden Serums mit Sicherheit berechnen zu können. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. **78**. 160—96. 31/7. Budapest.) SPIEGEL.

Arneth, *Zur Behandlung der Cholera.* Vf. empfiehlt bei Choleraerkrankungen im möglichst frühen Stadium reichliche Bolusmengen zu verabfolgen. Zur Beseitigung der Giftwirkung der bereits resorbierten Endotoxine steht außer der Schutzwirkung einer vorausgegangenen Schutzimpfung kein Mittel zur Verfügung. Eine wichtige Aufgabe der Therapie besteht in der Bekämpfung des Wasserverlustes durch Infusionen. Da die Einspritzung größerer Mengen NaCl, wie sie dem Körper bei Verwendung einer 0,89%ig. Lsg. zugeführt werden, das Auftreten von Urämie begünstigen kann, empfiehlt Vf. wieder zur 0,6%ig. Kochsalzlsg. zurückzukehren. Einer Schädigung des Herzens und der Gefäße ist durch Wärmezufuhr vorzubeugen. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 935—38. 3/8. Münster [Westfalen].) BORINSKI.

V. Schilling, *Zur Biologie der Kleiderlaus. Übertragung auf dem Luftwege.* Es wurde beobachtet, daß Kleiderläuse durch den Wind, d. h. auf dem Luftwege übertragen wurden, so daß mit der Möglichkeit der Verbreitung von Flecktyphus und Rekurrens auf diesem Wege gerechnet werden muß. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1176. 8/8.) BORINSKI.

H. Ziemann, *Zur medikamentösen Behandlung der Ruhr.* Vf. bespricht die verschiedenen Behandlungsweisen der Ruhr u. empfiehlt auf Grund eigener, sehr günstiger Erfahrungen eine kombinierte Behandlung mittels Bismutum subnitricum

und Karlsbader Salz. Diese Therapie hat sich sowohl bei Amöben- wie auch bei Bacillenruhr und auch ruhrähnlichen Darmkatarrhen, bei denen eine bakterielle Ursache nicht festzustellen ist, ferner bei ruhrähnlich verlaufenden Fällen von Paratyphus als absolut wirksam erwiesen. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1170—71. 8/8. Saarburg i. L.) BORINSKI.

G. G. Cosentino, *Die Kohlenhydrate bei den Herzleiden.* (Vgl. S. 511.) Subcutane Einverleibungen von 1—10 ccm 100%ig. Saccharoselsg. wurden verwendet bei Hypo- und Asystolien im Geleit von Klappenfehlern, chronischen Schäden des Myocards, Herzinsuffizienz mit verschiedengradigen Zeichen von Stauungen an der Peripherie oder in den Höhlungen und solcher mit Niereninsuffizienz. Die Beobachtungen ergeben eine Stärkung des Herzmuskels, zuweilen Verminderung des Blutdrucks, Verminderung der Atembeschwerden, merkliche Begünstigung der Diurese, Verschwinden oder Verminderung der Ödeme. Störungen gastrointestinaler oder renaler Natur werden auch bei diesen Erkrankungen durch den Zucker nicht hervorgerufen. Er wirkt nicht bei schweren und ausgedehnten Veränderungen des Myocards, wo auch die anderen Cardiokinetica die Fähigkeit des erschöpften Muskels nicht zu heben vermögen, und wo auch deren Kombination mit Zucker nicht hilft. Besserung des Allgemeinzustandes und subjektiven Befindens trat ein, aber nicht konstant. (Arch. d. Farmacol. sperim. **22**. 61—80. 15/7. 81—95. 1/8. Roma. Inst. f. physiol. Chemie der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Th. Fürst, *Über Blutuntersuchungen bei Nierenkranken.* Im Verlaufe der Nierenentzündungen kommt es zu einer mehr oder weniger ausgeprägten Gefrierpunktserniedrigung des Serums unter die Norm (normal —0,45 bis —0,5). Die Gefrierpunktserniedrigung schwankt bei Nierenentzündungen ohne urämische Symptome meist nur innerhalb sehr geringer Grenzen (0,05—0,1°) und steht nicht in direktem Verhältnis zur Stärke der Eiweißausscheidung. Bei einem Fall, der zu einer schweren Urämie mit tödlichem Ausgang führte, zeigte sich schon vor Ausbruch der urämischen Symptome ein abnorm tiefer Gefrierpunkt (—0,8°), der während des mehrere Tage dauernden urämischen Zustandes fast auf das Dreifache des normalen Gefrierpunktes sank (—1,3, bezw. 1,4°). (Münch. med. Wchschr. **63**. 1135 bis 1136. 1/8. Bakter. Feldlab. d. 8. Armee.) BORINSKI.

Georg Bernhardt, *Eosinophilie bei Nephritis.* Gelegentlich der mikroskopischen Unters. zentrifugierter Urinsedimente von Nephritikern wurden in einer Anzahl von frischen Fällen zahlreiche eosinophile Zellen beobachtet. Bei einer kleinen Anzahl von derartigen Kranken wurde auch im Blut eine Vermehrung der eosinophilen Zellen nachgewiesen. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1136. 1/8.) BORINSKI.

E. Weil und **A. Felix**, *Über die Beziehungen der Gruber-Widalschen Reaktion zum Fleckfieber.* Die praktische Bedeutung der GRUBER-WIDALschen Rk. für die Fleckfieberdiagnose wird durch die Beobachtung in Frage gestellt, daß bei gegen Typhus Geimpften im Verlaufe des Fleckfiebers eine Steigerung der Rk. zu konstatieren ist, oder daß die Agglutination mit Typhusbacillen erst eintritt, wenn die Impfung so weit zurückliegt, daß die GRUBER-WIDALsche Rk. zur Zeit der Erkrankung bereits negativ ist. Um eine Vorstellung zu geben, wie oft die GRUBER-WIDALsche Rk. die Fleckfieberdiagnose stören kann, wird eine Anzahl Fälle mitgeteilt, die mehrfach serologisch untersucht und klinisch beobachtet wurden. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die GRUBER-WIDALsche Rk. erfährt bei gegen Typhus Geimpften in etw 53% (15-mal unter 28 Fällen) im Verlaufe des Fleckfiebers eine oft erhebliche Zunahme des Titers, oder sie tritt in

etwa 33% (18-mal unter 55 Fällen) wieder auf, wenn die Impfung schon so lange zurückliegt, daß die Rk. zur Zeit der Erkrankung bereits verschwunden ist. Die Steigerung des Titers der GRUBER-WIDALschen Rk. erfolgt nicht nur beim Fleckfieber, sondern auch bei anderen Erkrankungen und stellt demnach keine dem Fleckfieber allein zukommende Eigentümlichkeit dar. Bei nicht geimpften Personen wurde bei 18% eine positive Rk. gefunden, in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle blieb sie jedoch dauernd negativ. Dieser Befund wird durch die starke Durchseuchung der ostgalizischen Bevölkerung, welche das Untersuchungsmaterial lieferte, erklärlich. Wenn auch der diagnostische Wert der GRUBER-WIDALschen Rk. auf dem Kriegsschauplatz eine erhebliche Einbuße erlitten hat, so kann doch mit Sicherheit behauptet werden, daß in theoretischer Hinsicht die Spezifität der Rk. und der Immunrkk. überhaupt keine Störung erfahren hat. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 974—78. 9/8. Aus dem K. K. Großen mobilen Epidemienlab. Nr. 5.) BORINSKI.

Georg Schlomer, *Das neue Opiumpräparat „Holopon" in der Neurologie und Psychiatrie.* (Vgl. WEINREB, Münch. med. Wchschr. **63**. 563; C. **1916**. I. 1184.) Holopon hat sich bei verschiedenen Formen psychischer Erkrankungen gut bewährt. Die Medikation erfolgte in Tabletten u. Injektionen. Die letzteren wirkten sicherer und kräftiger. Die Intensität der Wrkg. einer Injektion (= 0,1 g Opium oder 0,01 g Morphin) ist größer als bei innerer Darreichung von drei Tabletten (= 0,15 g Opium oder 0,015 g Morphin). Lokale Reizerscheinungen wurden bei den Injektionen nie beobachtet. (Dtsch. med. Wchschr. **42**. 1008. 17/8. Berlin-Westend. Dr. WEILERS Kuranstalten.) BORINSKI.

Egon Lindner und **W. v. Moraczewski**, *Über Milchsäureausscheidung bei Meningitis cerebrospinalis mit Berücksichtigung des Mineralstoffwechsels.* Die starke Abmagerung, welche beim Verlauf der Meningitis cerebrospinalis eintritt, gab zu Verss. über die Ausscheidungsprodd. im Harn Veranlassung. Es sollte vor allem die Milchsäureausscheidung beobachtet werden. Es wurde gefunden, daß die Milchsäureausscheidung beim Fortschreiten der Erkrankung zunimmt, und daß sie bei der Meningitis höher ist als bei einer Reihe anderer Erkrankungen. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 982—85. 3/8. Linz a. d. Donau. Aus d. Garnisonspital 4.) BORINSKI.

Rassiga, *Über die Behandlung von Narben und deren Folgezuständen mit Cholinchlorid.* In etwa 50 Fällen wurden bei der Behandlung von Narbenschäden mit Cholinchlorid gute Erfolge erzielt. Es ist besonders dann zu empfehlen, wenn andere Maßnahmen, wie Operationen, nicht in Frage kommen. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1151—53. 8/8. Mannheim. Orthopädisch-neurolog. Lazarett.) BORINSKI.

Otto Sachs, *Über die Wirkung des Urotropins auf die Gewebsprodukte der Syphilis.* Nach intramuskulärer Injektion von Urotropin bei Patienten mit frischer Lues, sowie Rezidivformen ließ sich schon nach verhältnismäßig wenigen Injektionen eine klinisch deutlich erkennbare Rückbildung der syphilitischen Gewebsprodd. nachweisen. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 1014. 10/8. Wien. K. u. K. Garnisonhospital Nr. 2.) BORINSKI.

G. Raestrup, *Zur Optochinbehandlung der Lungenentzündung.* Bei dem klinischen Krankheitsverlauf der Pneumonie ist eine Reihe von Momenten ausschlaggebend, die das Krankheitsbild ganz unabhängig von dem Infektionserreger gestalten. Es liegen also wesentlich andere Verhältnisse vor, wie bei einem Tierverss., bei welchem es sich um eine Pneumokokkeninfektion handelt, welche in der Hauptsache nur von der Lebensfähigkeit im Blute vorhandener Pneumokokken

abhängig ist. Auf Grund dieser Überlegung ist bei der menschlichen Pneumonie die optimale therapeutische Wrkg. des Optochins nur im allerersten Beginn zu erwarten. Die praktischen Erfahrungen haben das auch bestätigt. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1208—9. 15/8. Leipzig. Reservelazarett I.) BORINSKI.

Claudio Fermi, *Der Einfluß der injizierten Menge, der Verdünnung und der Filtration auf den Schutzwert der Tollwutnervensubstanz (Impfstoff Fermi) und der normalen Nervensubstanz, sowie des Tollwutimmunserums und -serumimpfstoffs.* Mit Straßenvirus subcutan infizierte Ratten erkrankten sämtlich, trotz Anwendung von 9 oder 15 ccm Impfstoff mit $^1/_2$—1% Thymol, während sämtliche mit 24 ccm behandelten gesund blieben. Von einem Impfstoff aus 10%ig. Emulsion von fixem Virus u. 1% Phenol wurden 23% der infizierten Tiere gerettet durch 10—18 ccm, 100% durch 28 ccm; das gleiche Verhältnis gilt für Emulsion 1 : 1000. Normale Nervensubstanz wirkt in 10- und 5%ig. Emulsion noch sicherer immunisierend, als wutgifthaltige, verliert aber bei starker Verdünnung mehr an Wirksamkeit, so daß sich das Verhältnis umkehrt. Bei Serum und Serumimpfstoff ließ sich kein merklicher Einfluß der Verdünnung feststellen; 40 ccm davon pro kg Kaninchen oder Meerschweinchen retteten alle Tiere, gleichviel, ob konz. oder zu 1% verd. Das Immunisierungsvermögen von Kaninchenserum ist gleich, ob zur Erzeugung 10%ig. oder 50%ig. FERMIscher Impfstoff verwendet wurde; nach 3%ig. ist es merklich schwächer, nach 1%ig. noch mehr (Rettung infizierter junger Ratten 72 Stdn., bezw. 48 u. 24 Stdn. vor der Infektion), 1 : 500 versagte ganz. Das lyssicide Vermögen ist nach Impfung mit 10%ig. Emulsion größer, als nach 5%ig., bei 3%ig. wie nach dieser, nach 1%ig. erheblich schwächer, nach 0,2%ig. noch merklich. Filtration durch Chamberlandkerzen F beseitigt völlig die Virulenz des fixen Virus, ebenso seine Schutzwirkung und die Fähigkeit zur Erzeugung von Schutzstoffen. Emulsion des gleichen, aber mit 1% Phenol behandelten Virus war nach der Filtration noch wirksam, wenn auch abgeschwächt, während die Wirksamkeit von n. Nervensubstanz wieder ganz aufgehoben wurde. (Arch. Farmac. **22**. 131—60. 15/8. Sassari. Antirabisches Inst. am Hygieneinstitut der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Agrikulturchemie.

Nicholas Kopeloff, H. Clay Lint und **David A. Coleman**, *Eine Übersicht der Forschungen über Bodenprotozoen und Bodensterilisation.* Es werden die Erfahrungen über die Sterilisation des Bodens durch Hitze und durch Zusatz antiseptischer Substanzen, sowie über die teilweise Sterilisation unter besonderer Berücksichtigung der neueren Arbeiten besprochen. Bezüglich der Bodenprotozoologie werden ihre Bedeutung, die Methoden (Nährböden, Färbung, Zählung) und die Aktivität der Protozoen erörtert. Der gegenwärtige Stand der Frage wird dahin gedeutet, daß die Entscheidung über die verschiedenen aufgestellten Hypothesen noch sehr eingehende Forschungen erfordert, und es werden die hauptsächlichen hierbei zu lösenden Probleme bezeichnet. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **46**. 28—74. 15/7. New Brunswick. N. J. Abt. f. Bodenbakteriologie. Landwirtschaftl. Versuchsstation von New Jersey.) SPIEGEL.

Claude R. Wright, *Der Einfluß gewisser organischer Stoffe auf die Umwandlung des Bodenstickstoffs.* 1. Salpeterbildung in Ggw. von frischem und verrottetem Stallmist und Stroh. Mengen von je 2000 g sandigen u. tonigen Lehmbodens wurden mit 2%, bezw. 5% der genannten Materialien behandelt, nach Zusatz von je 1,6 g $(NH_4)_2SO_4$ auf das Feuchtigkeitsoptimum gebracht u. 11 Wochen

sich selbst überlassen unter Ersatz des verbrauchten $(NH_4)_2SO_4$ nach 4 Wochen. Im sandigen Boden wurde die Nitrifikation durch 2% frischen Mist gesteigert, durch 5% herabgesetzt, im tonigen trat die Herabsetzung schon bei 2%, noch stärker bei 5% ein. Verrotteter Mist steigerte die B. von HNO_3 in beiden Bodenarten ohne größeren Unterschied zwischen 2 und 5%. In Ggw. von Stroh fehlte in beiden Böden die Nitrifikation völlig.

2. Reduktion von Nitrat in Ggw. von frischem und verrottetem Stallmist, Stroh und Stärke. Gewächshausboden wurde mit 0,4% N in Form von KNO_3, je 2% einer der genannten Stoffe u. der nötigen Menge W. 7 Wochen, unter neuem Zusatz von organischem Material nach 4 Wochen, behandelt. Keine Reduktion erfolgte mit verrottetem Mist, deutliche mit frischem, sowie mit Stroh und Stärke. Der Zusatz neuen Materials rief von neuem schnelle Reduktion hervor, bis, wenigstens in den Proben mit Stroh und Stärke, alles Nitrat verschwunden war.

3. N-Umwandlung in Ggw. von Stroh, grünem Roggen und grüner Wicke. Schlammiger Lehmboden von den Ebenen des Potomacflusses im Distrikt Columbia u. sandiger Lehmboden aus California wurden mit je 1% der genannten, vorher getrockneten und gemahlenen, Materialien versetzt. Die Kontrollproben ohne Zusatz organischen Materials zeigten B. von Salpeter u. Verlust an Gesamt-N. Im Californiaboden mit Stroh wurde das ursprünglich vorhandene Nitrat reduziert und bis zum 3. Monat keins gebildet; im Columbiaboden mit Stroh begann geringe Nitrifikation im 2. Monat, in beiden trat einiger Verlust an Gesamt-N ein, aber wenigstens beim zweiten geringer als in der Kontrollprobe. Mit Roggen u. Wicke zeigten die Böden lebhafteste Nitrifikation im 1. Monat unter entsprechender Abnahme des organischen N und mit Verlust an Gesamt-N, der bei Roggen geringer, bei Wicke etwas größer war als in den Kontrollproben. Gleichzeitige entsprechende Verss. mit Zusatz von KNO_3 bis zu einem Gehalte von 0,52 mg Nitrat-N für 1 g trockenen Bodens ergaben langsamere Nitrifikation und mit Stroh Reduktion, die am Ende des 4. Monats wieder ausgeglichen war, Verluste an Gesamt-N fast ebenso wie vorher. — Im allgemeinen zeigte sich, daß bei Zusatz solcher Materialien zum Boden ein großer Teil oder die Gesamtheit des l. N zu unl. organischer Form reduziert wird, bis ein solcher Zustand von Zers. erreicht ist, daß für die Wiederaufnahme der Nitrifikation günstige Bedingungen herrschen. Bei Aussaat unmittelbar nach solchem Zusatz dürften die Saaten daher durch Mangel an verwertbarem N leiden. Wurde aber geeignetes Material im Herbst untergebracht, so dürfte im Frühjahr ein hinreichender Zersetzungszustand erreicht sein, daß die Nitrifikation in für die reichliche Zufuhr von verwertbarem N an die neue Saat geeigneter Zeit aufgenommen wird. Dieses Vorgehen würde den Vorteil haben, den N dadurch zu erhalten, daß viel von dem vorher l. unl. gemacht und so gegen Auslaugung während der winterlichen Regenfälle geschützt wird. Bei Unterpflügung von frischem Dünger wird dagegen das wenig widerstandsfähige Cellulosematerial leicht von saprophytischen Mikroorganismen angegriffen werden und ziemlich schnell infolge reichlicher Nitrifikation zerfallen, indem so der Vorrat an verwertbarem N aufrechtgehalten wird. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **46**. 74—79. 15/7. Washington. U. S. Department of Agriculture. Bureau of Plant Industry. Lab. f. Bodenbakteriol. u. Pflanzenernährung.) SPIEGEL.

C. von Seelhorst, *Düngungsversuch mit Chlorammonium.* (Unter Mitwirkung von **H. Voigt**.) Düngungsverss. ergaben, daß NH_4Cl ein recht brauchbares N-Düngemittel ist. (Journ. f. Landw. **64**. 23—30. 29/6. Landw. Versuchsfeld Univ. Göttingen.) SCHÖNFELD.

C. von Seelhorst, *Kalidüngungsversuche.* (Unter Mitwirkung von **H. Voigt.**) Düngungsverss. mit Kainit und mit 40%ig. Salz. (Journ. f. Landw. **64.** 31—36. 29/6. Landw. Versuchsfeld Univ. Göttingen.) SCHÖNFELD.

Paul Ehrenberg, *Reizdüngemittel und ihre Bedeutung.* Es werden die mit den Reizdüngemitteln an Pflanzen erzielten Ergebnisse besprochen. (Die Naturwissenschaften **4.** 345—52. 23/6.) SCHÖNFELD.

Paul Ehrenberg und **Karl Schultze**, *Beiträge zur Klärung der „Manganfrage".* Im Laufe einiger Jahre ausgeführte *Düngungsversuche* unter Anwendung von *Mn-Verbb.* ergaben, daß Mn-Gaben unter geeigneten Bedingungen durch Basenaustausch zwar auf die Stickstoffernte günstig wirken können. Indessen blieb die angestrebte Bestätigung der Anschauungen über wichtige *Reizwrkgg. des Mn* unerfüllt. Die Ergebnisse der Verss. können nur als ein Beleg dafür angesehen werden, daß unter mannigfaltigen Bedingungen weder fördernde, noch hemmende Wrkgg. der Mn-Verbb. auf das Wachstum der Pflanzen als sichergestellt anzusehen sind. Im besonderen fanden Vff., daß die bei der Ferromangandarst. abfallenden Schlacken erhebliche Mengen Mn den Pflanzen zuführen können; sichere Ertragssteigerungen haben sie aber ebensowenig verursacht, wie andere Mn-Verbb. (Journ. f. Landw. **64.** 37—129. 29/6. Agrik.-chem. Inst. Univ. Göttingen.) SCHÖNFELD.

Analytische Chemie.

J. V. Dubsky, *Vereinfachte quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen.* (Vgl. Chem.-Ztg. **38.** 767; C. **1914.** II. 951.) Es wird eine Abänderung der Mikroelementaranalyse PREGLs beschrieben, die weit geringere Ansprüche an Zeit und Fähigkeit des Experimentators stellt. — 1. *Mikrogasometrische N-Best. (Mikro-Dumas).* Luftfreie CO_2 wird nach dem Vorschlage von BRUNNER (vgl. Chem.-Ztg. **38.** 505; C. **1914.** I. 1776) in einer Mikrocarbonatröhre von 8 cm Länge und 10—15 mm Durchmesser hergestellt. An sie reiht sich ein Mikrowaschfläschchen mit einigen Tropfen Wasser (vgl. Abbildungen im Original). Verwendet wird ein beiderseits offenes Verbrennungsrohr von 43 cm Länge. Füllung des Rohres: 6 cm lange, reduzierte Cu-Spirale, eine 15 cm lange Schicht von grobem CuO, die von 2 Cu-Spiralen zusammengehalten wird; Schiffchen, 6 cm lange, oxydierte Cu-Spirale. In das Schiffchen werden 2—10 mg Substanz hineingewogen. Der N wird in einem Mikroazotometer mit 50%ig. NaOH aufgefangen. Über die Ausführung der N-Best. vgl. im Original. Das im Azotometer abgelesene Volumen ist um 2% zu vermindern. 2. *Mikroanalytische Best. von C und H.* Ein Jenaer Hartglasrohr von 10 mm äußerem Durchmesser und 43 cm Länge wird an einem Ende zu einem 40 mm langen Schnabel von 4 mm äußerem Durchmesser ausgezogen. Bis zum Schnabel schiebt man eine 4 cm lange Ag-Spirale; es folgt eine 15 cm lange Schicht von grobem, drahtförmigem CuO, das durch CuO-Spiralen oder Asbest, bezw. Platinasbest gehalten wird. Darauf folgt das Platinschiffchen mit Substanz. Das Rohr liegt auf einer Eisenschiene, diese auf einem Blechgestell. An letzterem ist beweglich ein durch Leitung erwärmter Drahtbügel angebracht, der bei der Verbrennung die Capillare des $CaCl_2$-Rohres berührt und die Kondensation von W. verhindert. Eine auf das Schiffchen folgende CuO-Spirale ist unnötig. Das Rohr ist durch einen Glasansatz mit dem App. zum Trocknen des O u. der Luft verbunden. Für die Absorption des W. und des CO_2 werden röhrenförmige (mit $CaCl_2$, bezw. Natronkalk gefüllte) Apparate verwendet, die aus einer dünnwandigen Glasröhre von 7 mm äußerem Durchmesser angefertigt sind, die an beiden Enden sich in starke Röhrchen von 3,5 mm äußerem Durchmesser verjüngt. Ein jeder der Ab-

sorptionsapparate wird in 2 passende Präparatengläschen lose eingeschlossen; auf diese Weise erhält man die Apparate mindestens 1 Stde. gewichtskonstant. (Chem.-Ztg. **40**. 201—3. 4/3. Chem. Lab. Univ. Zürich.) SCHÖNFELD.

I. J. Rinkes, *Quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen nach J. V. Dubsky.* Vf. berichtet über einige nach der Methode von DUBSKY (vgl. vorsteh. Ref.) ausgeführte Mikroelementaranalysen von Harnstoff, Naphthalin und einigen Spaltungsprodd. von Methylbixin. (Chemisch Weekblad **13**. 800—3. 1/7. Leiden. Chem. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

Ph.-A. Guye und **F.-E.-E. Germann**, *Beiträge zur Kenntnis der Fehlerquellen bei Atomgewichtsbestimmungen.* IV. *Mikroanalytische Methode zum Studium der Gase; Anwendung auf die Analyse von Luftspuren.* (Vgl. GUYE, Journ. de Chim. physique **14**. 83; C. **1916**. I. 1109.) Der Inhalt ist im wesentlichen identisch mit einer früheren Arbeit der gleichen Autoren (C. r. d. l'Acad. des sciences **159**. 154; C. **1914**. II. 1179). Nachzutragen ist: Eine Analyse von 0,12 ccm Luft ergibt einen O_2-Gehalt von nahezu 21%, der nach den besten Analysen in der Tat den O_2-Gehalt der Luft von Genf ausdrückt. (Journ. de Chim. physique **14**. 195—203. 31/5. [April]. Genf. Univ.-Lab. f. physikal. Chemie.) BYK.

Ph.-A. Guye und **F.-E.-E. Germann**, *Beiträge zur Kenntnis der Fehlerquellen bei Atomgewichtsbestimmungen.* V. *Über die gasförmigen, in dem als Hilfsnormal für Atomgewichte angesehenen Silber enthaltenen Verunreinigungen.* (Vgl. vorst. Ref. und C. r. d. l'Acad. des sciences **159**. 225; C. **1914**. II. 974.) Vf. untersuchen, ob die Verteilung der von ihnen im Ag als Verunreinigungen aufgefundenen Gase eine gleichmäßige innerhalb der Gesamtmasse des Ag ist. Sie verfahren dabei in der Weise, daß sie auf die gewogene Ag-Probe in einem Vakuumrohr bei einer Temp. von 470—480°, d. h. unterhalb des Erweichungspunktes des Glases, aber oberhalb des F. des AgCl, eine gewogene Menge Cl_2 einwirken lassen. Das Cl_2 wird entweder aus Nitrosylchlroid mit bekanntem Cl_2-Gehalt entnommen, oder es ist fl. Cl_2. Wenn das Ag keine Verunreinigungen gasförmiger Natur enthält, so muß die Gewichtsvermehrung desselben im Vakuum gleich dem Gewichtsverlust des Cl_2-Behälters sein. Anderenfalls ist diese Zunahme um das Gewicht der entwichenen Gase geringer. Vff. beschreiben eingehend die Darst. des Cl_2 und des Nitrosylchlorids, den App. zur Analyse des Nitrosylchlorids u. den Gang eines Vers. Die Verss. ergaben, daß der Gehalt an Gasen von der Peripherie einer Ag-Probe nach ihrem Inneren zu ansteigt. Das Gas bestand hauptsächlich aus O_2.

Die aus dem Gasgehalt des Ag folgenden Korrektionen können streng genommen nicht zur Korrektur von in anderen Laboratorien mit nicht identischen Ag-Proben vorgenommenen Atomgewichtsbestst. dienen. Aber sie sind doch geeignet, um die Genauigkeit dieser Bestst. abzuschätzen. Das Atomgewicht des Ag selbst erscheint danach auf 42 Milliontel unsicher. Diese Unsicherheit wächst aber im allgemeinen stark beim Übergang zu anderen Atomgewichten, die sich ihrerseits auf das des Ag aufbauen u. infolgedessen nur indirekt an das Grundnormal des O_2 angeschlossen sind. Die Unsicherheiten betragen im allgemeinen 1—2 Einheiten der zweiten Dezimale, in Einzelfällen sogar 3—4 Einheiten derselben. Näher besprochen wird der Fall des Cl_2 u. des P. Die Best. des Atomgewichts des Ag aus dem Doppelverhältnis $Ag_2 : J_2O_5$ und Ag : J mit einer Genauigkeit von 3 Einheiten der dritten Dezimale ist nur möglich, wenn die Differenzen zwischen den von den einzelnen Körpern zurückgehaltenen Gasen kleiner als $^1/_{200\,000}$ ihres Gewichtes sind. Eine derartige Genauigkeit ist in keinem Falle bisher publizierter Atomgewichtsbestst. anzunehmen. Alle aus der Zurückhaltung von Gasen resultierenden Fehlerquellen berühren sämtliche Atomgewichtsbestst., bei denen feste

Körper in Luft gewogen werden. Es ist deshalb dringend zu empfehlen, alle Atomgewichtsbestst. im Vakuum durchzuführen. Indirekte Atomgewichtsbestst. sind im allgemeinen infolge der starken Multiplikation der von Gaseinschlüssen herrührenden Fehlerquellen nach Möglichkeit zu vermeiden. (Journ. de Chim. physique **14**. 204—43. 31/5. [April]. Genf. Physikal.-chem. Lab. d. Univ.) Byk.

M. Tilgner, *Zur Bestimmung der Gesamthärte mit Kaliumpalmitat nach Blacher.* Es wird empfohlen, die bei der Best. der vorübergehenden Härte mit HCl in dem untersuchten W. zurückbleibende CO_2 nicht durch Hineinblasen von Luft, sondern durch Titration mit $^1/_{10}$-n. KOH (Phenolphthalein) zu entfernen. Man kann dann die Gesamtheit ohne weiteres durch Titration mit Palmitat feststellen. (Chem.-Ztg. **40**. 375. 9/8. Zaborze, O.-S.) Rühle.

G. Hager und **J. Kern**, *Über die Bestimmung des Dicyandiamids im Kalkstickstoff nach Caro.* Das Carosche Verf. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 2405; C. **1911**. I. 875) führte zu Unterschieden in den Ergebnissen, die am größten bei höherem Gehalte der Kalkstickstoffproben an Dicyandiamid waren. (Vgl. auch Liechti u. Truninger, Chem.-Ztg. **40**. 365; C. **1916**. I. 1186.) Aus diesem Grunde angestellte Verss. ergeben, daß das Verf. zwei Fehlerquellen hat, die nur bei geringen Beimengungen von Dicyandiamid die Versuchsfehler nicht oder nur ganz unerheblich überschreiten. Es treten nämlich beim Erwärmen einer Dicyandiamidsilber enthaltenden Lsg. mit KOH Umsetzungen ein, bei denen sich NH_3 verflüchtigt; da dies namentlich in der ersten Zeit des Erwärmens stattfindet, so scheint der Verlust bei der Umwandlung des Dicyandiamidsilbers in Cyanamidsilber aufzutreten. Ferner werden beim Ausfällen größerer Mengen Cyanamids mit Ag-Salz in ammoniakal. Lsg. stets mehr oder weniger Mengen Dicyandiamid mit gefällt. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 309—12. 8/8. [7/6.] Kempen. Landw. Vers.-Stat.) Rühle.

E. Fleury, *Kurze Notiz über den Nachweis des Arsens in den abführenden Sulfaten.* Vf. empfiehlt, in dem von P. Carles vorgeschlagenen Verf. (S. 29) das Quecksilberchloridpapier durch Silbernitratpapier zu ersetzen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 385. 16/6.) Düsterbehn.

G. Meillère, *Gewerbliche Arsenvergiftung. Nachweis des Arsens in den Hautorganen (Haaren, Nägeln).* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] **10**. 225; C. **1915**. I. 36.) Nach den Beobachtungen von A. Gautier sind die Haare die Ausscheidungsorgane des As; außerdem fixieren sie den Staub, die Ausdünstungen und Dämpfe mehr als die Haut. Vorhandene gewerbliche Arsenvergiftungen lassen sich daher leicht dadurch nachweisen, daß man 2 g Haare in üblicher Weise durch Salpeterschwefelsäure zerstört und die entsprechend vorbereitete Fl. in den Marshschen App. bringt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **14**. 5—8. 1/7.) Düsterbehn.

Victor Lenher und **Emil Truog**, *Die quantitative Bestimmung der Kieselsäure.* Es ist eine Reihe von Unterss. angestellt, um die Best. der *Kieselsäure* genauer und schneller ausführen zu können. Dehydratation über 110° führt zu Fehlern, sowie auch langes Erhitzen größerer Mengen. Das ausgearbeitete Bestimmungsverf. ist folgendes: $^1/_2$—1 g Silicat werden mit 5 g Na_2CO_3 im Platintiegel geschmolzen. Die kalte Schmelze wird mit 60 ccm HCl (D. 1,07) behandelt, es wird sodann auf dem Wasserbade eingeengt, bis zur B. eines pulverförmigen Nd. Der Rückstand wird mit 15 ccm HCl (D. 1,1) 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdünnen mit 10 ccm W. wird filtriert u. mit HCl [5 ccm HCl (D. 1,2) + 95 ccm W.] gewaschen. Das Filtrat wird eingeengt, bis der Geruch nach S. verschwunden ist.

Der Rückstand wird 2 Stunden bei 110° entwässert und mit 8 ccm HCl (D. 1,1) 5—10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Verdünnen auf 50 ccm wird filtriert und mit HCl [1 ccm HCl (konz.) + 99 ccm H_2O] gewaschen. Das Papier und SiO_2 der zweiten Dehydratation werden im Platintiegel erhitzt bis zum konstanten Gewicht. SiO_2 wird sodann durch Verflüchtigung mit HF + H_2SO_4 bestimmt. Der nichtflüchtige Rückstand wird mit dem vierfachen Gewicht Soda geschmolzen und nach dem Ansäuern mit verd. HCl zur Best. der Basen mit dem Filtrat von SiO_2 vereinigt. Die Verwendung von Porzellantiegeln an Stelle von Platintiegeln beim Einengen der sauren Schmelzen ergibt gleiche Resultate; desgleichen bietet die Entwässerung der SiO_2 unter vermindertem Druck keine Vorteile. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1050—63. Mai. [22/2.] Madison. Univ. of Wisconsin. Chem. Dept.) STEINHORST.

K. A. Hofmann, *Volumetrische Bestimmung von Wasserstoff durch Oxydation mittels aktivierter Chloratlösung; Beseitigung von Kohlenoxyd durch Quecksilberchromat.* Die früher (vgl. HOFMANN, SCHNEIDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1585; C. **1915**. II. 1088) gemachten Angaben über die *Best. von Wasserstoff*, die auf der Oxydation des Gases durch aktivierte Chloratlsg. an einem aus Pt und Pd kombinierten Kontakt beruht, werden ergänzt. Die Beschleunigung der Rk. zweier Stoffe, des H u. des Chlorat-O, erfordert die Aktivierung beider Stoffe. Es genügt nicht, nur das Oxydationspotential des Chlorats durch den Zusatz von OsO_4 zu erhöhen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1662; C. **1913**. II. 231), um damit den molekularen H zu oxydieren, sondern man muß diesen in die „metallisierte", d. h. elektromotorisch wirksame Form bringen. Dies könnte man durch Zusatz von fein verteiltem Pd erreichen; dieses wird aber von der aktivierten Chloratlsg. oxydiert, und das Oxyd und seine Salze vermögen nicht, H zu metallisieren. In einer HEMPELschen Pipette, in die zur Vergrößerung der Oberfläche eine Röhre aus porösem Ton gestellt war, betrug die Oxydationsgeschwindigkeit von H auch in Ggw. von 0,04 g $PdCl_2$, 5 g $NaHCO_3$, 25 g $NaClO_3$, 0,02 g OsO_4 und 300 ccm W. nicht mehr als 2 ccm in 10 Min. Die Oxydation des metallischen Kontaktes läßt sich nur bei Anwendung von geglühtem Pd oder metallisch festem Pt vermeiden; man taucht die Tonröhre in $PdCl_2$- oder $PtCl_4$-Lsg. ein und glüht stark. Aber auch so bleibt die Oxydationsgeschwindigkeit des H gering. Verwendet man fein verteiltes Pd-Oxyd und dichtes Pd in Form von glühend palladinierten Tonröhren, so beträgt die Geschwindigkeit mehr als 50 ccm H-Abnahme in 10 Min. Solche Pipetten, die nur Pd (trocknes und festes) zur H-Aktivierung enthalten, zeigen jedoch den Nachteil, daß sie bei Gemischen, die wenig H enthalten, zunächst sehr langsam wirken; dieser Fehler macht sich auch bei höherem H-Gehalt bemerkbar, wenn die Pipette längere Zeit mit der Chloratflüssigkeit gefüllt war. Die Verzögerung ist auf die B. von Pd-Oxyd zurückzuführen, die die rasche Metallisierung des H hindert. Am besten verwendet man Röhren, die durch Eintauchen in 5%ig. $PtCl_4$ u. Glühen mit einem gegen die aktivierte Chloratlsg. widerstandsfähigen Pt-Überzug versehen sind. Dieser aktiviert den H genügend rasch, um aus dem Pd-Oxyd feinst verteiltes Pd frei zu machen, das dann erst die volle Geschwindigkeit der H-Aufnahme und damit die Vorbedingung für die Oxydation des metallisierten H durch OsO_4-Chlorat schafft. Die Rk. der Fl. soll schwach alkal. sein. Zweckmäßige Beschickung der Chloratlsg.: Eine HEMPELsche Pipette mit unterem Tubus wird möglichst vollständig mit platinierten Tonröhren oder Stäben gefüllt, so daß diese bis an die obere Decke der Pipette reichen, saugt dann in die umgekehrt gestellte Pipette 5 ccm 1%ig. $PdCl_2$-Lsg. ein und läßt diese so eintrocknen, daß sich das $PdCl_2$ an den oberen Enden der Röhren und an der oberen Kuppe der Pipette ansetzt. Dann füllt man die Pipette mit einer Lsg. von 5 g $NaHCO_3$,

5 g $NaClO_3$, 0,01 g OsO_2, 250—300 ccm W. und leitet wiederholt reinen H zu. Die volle Wirksamkeit der Pipette stellt sich erst nach Aufnahme von 200—300 ccm H ein. Sie soll bei einem Anfangsvol. von 100 ccm H in den ersten 10 Min. 60 bis 70 ccm betragen. Ist dies nicht der Fall, so saugt man durch die Capillare noch 2 ccm der 1%ig. $PdCl_2$-Lsg. zu und wiederholt die H-Füllung. Bei Vermeidung von Kontaktgiften bleibt die Geschwindigkeit für mehr als 100 Beststs. auf dem anfänglichen Wert. Aus den Beleganalysen (s. im Original) folgt, daß die Chloratpipette aus Gemischen von H mit nicht weniger als 40% N binnen 5 bis 10 Min. den H vollkommen absorbiert. Eine vorübergehende Verminderung der Wirksamkeit tritt bei längerem Nichtgebrauch der Pipette ein, was auf der Bildung einer Oxydschicht auf dem Pd-Pt-Kontakt beruht. Diese verschwindet aber beim Gebrauch wieder, und damit kehrt die frühere Oxydationsgeschwindigkeit des H zurück. Rasch läßt sich die Hemmung durch Einführen von reinem H beseitigen. Reiner H wird mit der Geschwindigkeit von 80—90 ccm in 10 Min. absorbiert. Für genaue Analysen von Gasen mit mehr als 90 Vol.-% H eignet sich die Methode trotzdem nicht ohne weiteres, da die letzten Anteile des reinen H langsam oxydiert werden. Der Grund dafür liegt in der Verminderung der wirksamen Oberfläche: mit der Abnahme des Gasvolumens tritt die Fl. an Stelle des Gases in. In Ggw. von viel N (40% und mehr) bleibt der Gasraum groß genug, und die H-Oxydation geht schnell zu Ende. Dasselbe erreicht man durch Zumischen von 40—50 Vol.-% CO_2 zum H. Will man den Zusatz von CO_2 zum H-reichen Gas vermeiden, so muß man dafür sorgen, daß auch den letzten Gasresten im obersten Teil der Pipette eine große wirksame Oberfläche zur Verfügung steht. Man muß dann die Pt-Röhren so hoch stellen, daß sie die obere Wölbung der Pipette berühren und die Glaswand des Gefäßes am obersten Ablauf der Kuppe mit einem dünnen Überzug von Pd überziehen. Man erreicht dann die vollständige Oxydation von 99%ig. H in 30—40 Min. auch ohne Zusatz von CO_2. Die Methode nimmt zwar etwas mehr Zeit in Anspruch (20—30 Min.), als die Verbrennung des H nach Zumischen von Luft mit der Pd-Asbestcapillare, aber man kann gleichzeitig mehrere Analysen nebeneinander ausführen.

Best. von H mit der Chloratpipette in CO-haltigen Gasen. Sehr geringe Mengen CO, wie 0,2%, verlangsamen die Oxydationsgeschwindigkeit des H sehr erheblich. Kleinste Spuren CO können in einem H-haltigen Gemisch in der Chloratpipette an der Verzögerung der H-Oxydation nachgewiesen werden (vergl. folgendes Ref.). Das CO muß deshalb vor der H-Best. entfernt werden. Das Auffangen des CO durch salzsaure oder ammoniakal. CuCl ist unvollständig. Die von Hempel empfohlene Anwendung von zwei Pipetten zur Absorption des CO, von denen die eine schon gebrauchte, die andere wenig benutzte CuCl-Lsg. enthält, führt zwar bald zur Volumkonstanz, es verbleiben aber immer noch 0,1—0,2 ccm CO im Gasraume, die die Oxydation des H verlangsamen. Noch größer wird der Fehler, wenn die zweite CuCl-Lsg. nicht ganz frisch ist. — Oxydation von CO zu CO_2 bei Zimmertemp. (Unter Mitwirkung von **Gerhard Schmitt.**) Die Reduktion von ammoniakal. $AgNO_3$ durch CO verläuft nach Verss. des Vfs. mit zu geringer Geschwindigkeit: eine Lsg. von 15 g $AgNO_3$, 25 ccm NH_3 in 200 ccm W. nimmt in einer Hempelschen Absorptionspipette in je 10 Min. nur 0,16 0,15 0,14 ccm CO fort. Auch die Oxydation von CO mit einer mit H_2SO_4 angesäuerten $KMnO_4$-Lsg. verläuft praktisch zu langsam, sie kann aber durch Zusatz von Silber bedeutend erhöht werden. Zu diesem Zwecke wird poröser Ton mit 10%ig. $AgNO_3$ getränkt u. in reduzierender Atmosphäre geglüht. Die Stücke füllt man, gemischt mit Flittern von echtem Blattsilber, in eine Hempelsche Pipette und saugt diese mit einer Lsg. von 5 g $KMnO_4$ und 5 ccm konz. H_2SO_4 auf 300 ccm W. voll. Diese Pipette oxydiert von reinem CO in 10 Min. 10 ccm,

von reinem H in 10 Min. 2—3 ccm und nimmt in 30 Min. die letzten Spuren CO so vollkommen weg, daß die Chloratpipette H gegenüber ihre volle Wirksamkeit entfaltet. Hindernd wirkte aber die Oxydation des H durch die Permanganatpipette; ferner wird aus dem $KMnO_4$ O frei, den man vor der Behandlung des Gasrestes in der Chloratpipette fortnehmen müßte. Nach LUDWIG (LIEBIGS Ann. **162**. 47) wird *CO* durch mäßig konz. *Chromsäurelsg.* bei Zimmertemp. zu CO_2 oxydiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber unbefriedigend. Diese konnte aber durch Zusatz von $HgCrO_4$ so weit gesteigert werden, als es für den vorliegenden Zweck erforderlich war. Man füllt eine tubulierte HEMPELsche Pipette mit porösen Tonscherben, bringt auf diese 10 ccm einer Paste von frisch gefälltem HgO und füllt die Lsg. von 25 g CrO_3 in 250—300 ccm W. nach, so daß das $HgCrO_4$ im oberen Teile der Pipette die Tonscherben bedeckt. Die Pipette oxydiert in 10 Min. 15 bis 20 ccm CO, bezw. 0,9—1 ccm H, ohne daß nachweisbare Mengen O auftreten. CH_4 wird in 1—2 Stdn. nicht merklich angegriffen.

Gang der Analyse von Gemischen aus CO, H und Methan, wie solche nach der Absorption von CO_2, O und ungesättigten KW-stoffen hinterbleiben. Man läßt das Gas in einer frischen HCl- oder NH_3-CuCl-Pipette bis zur Volumkonstanz verweilen: Volumabnahme = CO. Den Rest hält man 30—45 Min. lang in der $HgCrO_4$-Pipette: Volumabnahme = 0,2 ccm. CO + H (I.). Behandeln in der Chloratpipette bis zur Volumkonstanz: Volumabnahme = H (II.). I. + II. ist die vorhandene H-Menge. Es hinterbleibt N und CH_4; letzteres wird unter Zumischen von O in der DREHSCHMIDTschen Capillare verbrannt. Die hier beschriebenen *Apparate* werden durch die Gesellschaft Ados, Aachen, geliefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1650—62. 22/7. [22/6.] Anorg.-chem. Lab. Techn. Hochschule. Berlin.)

SCHÖNFELD.

K. A. Hofmann und **Helge Schibsted**, *Die Hemmung der Wasserstoffoxydation in der Chloratpipette durch Kohlenoxyd, ein Beitrag zur Kenntnis der Kontaktgifte.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Vff. haben die antikatalytischen Wrkgg. des *CO* auf die *Chloratpipette* näher untersucht. Die Messungen der Oxydation von CO in der Pipette (vgl. Zeichnungen im Original) wurden von 5 zu 5 Min. vorgenommen, indem das Gas aus der Pipette in die Meßbürette zurückgesaugt wurde. Reines CO wird in der Chloratpipette, wenn auch langsam, so doch dauernd oxydiert, u. eine vollständige Lähmung der Katalyse tritt nicht ein. Die Oxydationsgeschwindigkeit hängt wesentlich davon ab, ob das Gas von 5 zu 5 Min. in die Meßbürette zurückgesaugt u. dabei der *Pt-Pd-Kontakt* immer wieder mit der aktivierten Chloratlsg. überspült wurde, oder ob das Gas längere Zeit (10 Stdn.) über dem Kontakt stand. Sie beträgt im ersten Falle 2 ccm in 10 Min., im letzteren 0,14 ccm in 10 Min. Ein Gehalt von 0,2% CO im *H* genügt, um dessen Oxydation dauernd zu hemmen. In Ggw. von H bleibt das CO in der Pipette viel länger erhalten, als es für sich allein am Kontakt beständig ist. Der Grund hierfür liegt in der Verminderung der Konzentration des CO im Gasraum durch den H; die vom Pt-Pd-Kontakt adsorbierte CO-Menge ist um so kleiner, je geringer die Konzentration des CO im Gasraum ist. Man besitzt demnach in der Chloratpipette ein Mittel, das mit großer Schärfe *kleinste Mengen CO erkennen und auch bestimmen* läßt. *CuCl* ist nur ein näherungsweise brauchbares Absorptionsmittel für CO; H nimmt aus der CuCl-Lsg. noch etwas mehr als 0,1% CO auf. Auch durch zweimalige Behandlung mit CuCl verschwinden nicht die letzten Reste CO. Die Hemmung der H-Oxydation in der Chloratpipette ist zweifellos eine Vergiftungserscheinung (vgl. BREDIG, Ztschr. f. physik. Ch. **37**. 1; C. **1901**. I. 1261). Saugt man das CO-haltige Gas aus der Pipette zurück u. füllt sie sofort mit reinem H, so bleibt die Oxydationsgeschwindigkeit des H stark gehemmt. Läßt man aber die Pipette nach der H-CO-Behandlung $^1/_2$ Stde. mit der Chloratlsg. bedeckt stehen, so zeigt danach reiner H voll-

kommen n. Oxydationsgeschwindigkeit. Die Chloratpipette wird demnach durch CO nur vorübergehend gehemmt, sie erholt sich aber nach kürzester Zeit von selbst wieder und erleidet keinen dauernden Schaden. Die Empfindlichkeit des Pt-Pd-Kontakts gegen CO ist so groß, daß selbst viel kleinere Mengen als 0,2% CO eine Verzögerung bewirken. Es läßt sich nämlich zeigen, daß auch bei so geringem CO-Gehalt des Gases nur ein Teil auf dem Kontakt adsorbiert wird u. dort lähmend wirkt, während noch wesentliche Mengen in dem Gasraum beim H verbleiben. Die Hemmung durch das CO kann nicht etwa in der Weise erklärt werden, daß das CO viel leichter als H von dem Pt-Pd-Kontakt aufgenommen wird, und daß die mit CO bedeckte Oberfläche für die Aufnahme von H keinen Platz mehr bietet. Das CO wirkt nicht als mechanisches Gift, sondern es hemmt in spezifisch chemischer Weise den Oxydationsprozeß des aufgenommenen H durch die aktivierte Chloratlsg. Es reguliert auf dem Kontakte die sonst hohe Oxydationsgeschwindigkeit des neben ihm auf dem Kontakt adsorbierten H nach Maßgabe seiner eigenen, sehr geringen Oxydationsgeschwindigkeit. Eine Verstärkung der Konzentration des O müßte nach dem Massenwirkungsgesetz die Verzögerung vermindern. Dies kann man dadurch erreichen, daß man dem Gas O beimischt. Die Oxydationsgeschwindigkeit für CO wird durch O ganz wesentlich erhöht. Sowohl die Oxydation von reinem CO, wie die von CO + H und von reinem H wird durch die Ggw. von O beschleunigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1663—69. 22/7. [22/6.] Anorg.-chem. Lab. Techn. Hochschule. Berlin.) SCHÖNFELD.

Ludwig Adler, *Über die Ammoniakbestimmung nach der Borsäuremethode.* A. untersuchte die Anwendbarkeit der *Ammoniakbestimmungsmethode* von WINKLER (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 630; C. **1915**. I. 65) im *Brauerei*-Laboratorium. Die Methode lieferte sehr gute Ergebnisse. Die Arbeitsweise stellt sich nach den Erfahrungen des Vfs. folgendermaßen dar: In die Vorlagegefäße (mindestens 300 ccm fassende Erlenmayerkolben) gibt man 50 ccm Borsäurelsg. (40 g kryst. Borsäure in 1 l W.). In die Borsäurelsg. läßt man mindestens während der ersten 15 Min. von Beginn des Siedens an gerechnet die Vorlageröhrchen möglichst tief eintauchen. Nach 20 Min. ist das Austreiben des NH_3 beendet. Während der Dest. muß gekühlt werden; das Dest. soll mit Zimmertemp. in die Vorlage gelangen. Als Titrierflüssigkeit kann man $^1/_4$- oder $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 anwenden, als Indicator dient Methylorange. Es ist stets eine Vergleichslsg. zu verwenden (250 ccm W., einige Tropfen einer 0,5‰ig. Methylorangelsg. und 0,15 ccm $^1/_{10}$-n., bezw. 0,06 ccm $^1/_4$-n. H_2SO_4). — Verss. ergaben, daß durch Zugabe von Glycerin das Bindungsvermögen der Borsäure für NH_3 erhöht wird. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **39**. 162—64. 20/5. 169—72. 27/5. Lab. zur Förderung d. Braugewerbes Kgl. Akad. Weihenstephan.) SCHÖNFELD.

Hans Molisch, *Beiträge zur Mikrochemie der Pflanze. V. Über den Nachweis von gelösten Kalkverbindungen mit Soda.* Behandelt man einen Querschnitt durch den Stengel oder Blattstiel etc. einer Ca-haltigen *Pflanze* mit 10%ig. Sodalsg., so erscheinen nach einiger Zeit Krystalle von Ca-Na-Carbonat (*Gaylussit*). In sehr kalkreichen Geweben bilden sich mit Soda neben den Gaylussitkrystallen auch Sphärite von $CaCO_3$. Die Empfindlichkeit der Kalkrk. mit Soda ist eine sehr große. Auch Pflanzen, die als kalkfeindlich bekannt sind, enthalten dennoch gel. Ca-Verbb. und geben die Rk. mit Soda, jedoch in viel geringerem Grade. Aus der Zahl und Größe der bei der Rk. mit Soda entstehenden Krystalle kann man einen beiläufigen Schluß ziehen auf den *Ca-Gehalt des Gewebes.* (Ber. Dtsch. Bot. Ges. **34**. 288 bis 295. 29/6. [29/4.].) SCHÖNFELD.

Richard Friedrich, *Methode zur Wiedergewinnung des molybdänsauren Ammoniums aus den Filtraten der Phosphorbestimmungen im Stahl und Roheisen.* Je 1 g

des in den Filtraten der P-Beststs. enthaltenen NH_4-Molybdats versetzt man mit je 1 ccm einer Na_2HPO_4-Lsg., die in 1 l 170 g Na_2HPO_4 + 12 aq. enthält. Nach mehreren Stunden wird die Lsg. vom Phosphorsäureammoniummolybdatnd. abgegossen. Der Nd. wird scharf abgesaugt und mit Na_2SO_4-haltigem W. gewaschen. 500 g des Nd. werden mit W. angerührt und durch konz. NH_3 gel. Darauf versetzt man mit einer Lsg. von 30 g NH_4Cl und 55—60 g $MgCl_2$. Der Nd. des $MgNH_4$-Phosphats wird nach Filtration in konz. HCl gel., wodurch das noch vorhandene Mo ausgefällt wird. Das Filtrat muß weingelb, nicht grünlich aussehen. Anderenfalls oxdiert man durch Zugabe einiger Tropfen H_2O_2. Aus der NH_4-Molybdatlsg. wird durch konz. HCl die Molybdänsäure gefällt, mit W. gewaschen, scharf abgesaugt und in NH_3 1 : 1 bei 80—90° gel.; aus der Lsg. scheidet sich beim Erkalten reines NH_4-Molybdat aus. (Chem.-Ztg. **40**. 560—61. 28/6. Sächsische Gußstahlfabrik Döhlen.) SCHÖNFELD.

E. Dittler und **A. von Graffenried**, *Zur Bestimmung von Wolfram nach R. Fieber. Trennnng des Zinns und Wolframs.* Vff. teilen einige Beobachtungen zu dem FIEBERschen Verf. der Best. von W (Chem.-Ztg. **36**. 334; C. **1912**. I. 1501) mit. Dies Verf. ist im Gegensatz zu MENNICKE (Die quantitativen Untersuchungsmethoden des Molybdäns, Wolframs u. Vanadins, Berlin 1913) zuverlässig u. kann sowohl zur Unters. von Ferrowolfram, als auch zur Best. von W in mit Sn, As, Cu, Fe und Mo verunreinigtem Materiale dienen. Vff. geben eine genaue Vorschrift für dieses Verf. Zur Best. von Sn in W-haltigen Sn-Erzen schließen Vff. 1 g Substanz mit 6—8 g Na_2O_2 bis beinahe zum Festwerden der Schmelze bei voller Flamme eines Teclubrenners in einem Eisentiegel auf, lassen etwas abkühlen und lösen die noch w. Schmelze in W. Lsg. und Rückstand bringt man auf 500 ccm und benutzt 250 ccm des Filtrates zur W-Best. (Mercuronitratverf.). 200 ccm genügen für die Sn-Best.; man versetzt sie mit einer konz. Lsg. von 10 g käuflichem Na-Phosphat in W., säuert an und fällt das Sn mit H_2S. Die Phosphorwolframsäure kann leicht aus dem Zinnsulfidniederschlag ausgewaschen werden. (Chem.-Ztg. **40**. 681—82. Wien. K. K. Lab. d. Lehrkanzel f. chem. Technologie anorg. Stoffe a. d. Techn. Hochschule.) RÜHLE.

L. Vanino und **F. Hartwagner**, *Zur jodometrischen Bestimmung des Goldes.* Die jodometrische Best. des Au nach PETERSON (Ztschr. f. anorg. Ch. **19**. 59; Ztschr. f. anal. Ch. **38**. 663; C. **99**. I. 380) liefert stets zu hohe Werte (vgl. auch GOOCH und MORLEY, Ztschr. f. anorg. Ch. **22**. 200; Ztschr. f. anal. Ch. **41**. 307; C. **99**. II. 847. 1033 und RUPP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2011; C. **1902**. II. 100). Vff. haben das Verfahren eingehend untersucht und eine Erhöhung seiner Brauchbarkeit dadurch erreicht, daß sie die HCl, die sich im Molekül der $AuCl_3$·HCl befindet, in die Rk. einbezogen, indem sie ein Gemenge von 5 Tln. KJ und 1 Tl. KJO_3 auf die $AuCl_3$·HCl einwirken lassen. Das $AuCl_3$ oder $AuCl_3$·HCl wird dabei durch KJ unter Abscheidung von Jod zu Jodür reduziert; dieser Vorgang zeigt die gleichen Mängel wie das Verf. von PETERSON, ferner macht die HCl der $AuCl_3$·HCl aus dem Gemenge Jod frei, u. zwar genau quantitativ. Der Verlauf der Rk. ist danach:

$$1.\ 6AuCl_3 \cdot HCl + 18KJ = 6AuJ + 12J + 18HCl + 6HCl,$$
$$2.\ 6HCl + 5KJ + KJO_3 = 6J + 6KCl + 3H_2O,$$
$$3.\ (18J + 18Na_2S_2O_3)_2 = (18NaJ)_2 + 18Na_2S_4O_6.$$

Da das durch HCl abgeschiedene Jod etwa den dritten Teil der Gesamtmenge des abgeschiedenen Jods beträgt, und die Rk. zu 2. quantitativ verläuft, wird der Fehler des PETERSONschen Verf. auf ein Drittel verkleinert. Da die Verwendung

les Jodidjodatgemisches die Abwesenheit jeder anderen freien S. außer der $AuCl_3 \cdot HCl$ bedingt, leidet dadurch die Vielseitigkeit der Anwendung dieses Verf. Es kann z. B. zur Prüfung des Aurum fuscum (KAHLBAUM, $AuCl_3 \cdot 2H_2O$) auf Reinheit dienen; arbeitet man nur mit KJ, so erhält man den Au-Gehalt, verwendet man in einer zweiten Analyse das Jodidjodatgemisch, so kann man aus dem Mehrverbrauch an Thiosulfat noch anhaftende HCl berechnen. (Ztschr. f. anal. Ch. **55**. 577—88. München.) RÜHLE.

E. R. Weaver, *Die colorimetrische Bestimmung des Acetylens und ihre Anwendung zur Bestimmung von Wasser.* Sie besteht darin, daß man das zu untersuchende Gas in eine ammoniakalische, Gelatine u. A. enthaltende Lsg. von Cu_2Cl_2 leitet und die erhaltene rote, kolloidale Lsg. mit einer Normallsg. vergleicht. Man löst 0,25 g Gelatine in h. W., verd. auf 500 ccm und fügt 500 ccm 95%ig. A. und 1,25 g Hydroxylaminchlorhydrat hinzu. Zu 20 ccm dieser Lsg. fügt man 10 ccm konz. NH_3 und wenig Cu_2Cl_2. Nach der Absorption des Acetylens verd. man auf 100 ccm. Als Normallsg. kann entweder die Lsg. eines roten Farbstoffs, wie Chromanilbraun R + Carmoisin B + Gummi arabicum, oder auch Azolithmin, Bienen oder Rubinglas. Hiernach können noch 0,03 mg Acetylen nachgewiesen und bis zu 2 mg mit einer Genauigkeit von etwa 0,05 mg bestimmt werden. H_2S, NH_3 und CO_2 stören, können aber leicht entfernt werden, indem man das Gas zuvor durch alkal. Pyrogallollsg. ohne Verlust an Acetylen leitet. Ein genauer Nachweis von W., empfindlich auf weniger als 0,1 mg, ist leicht auszuführen, indem man die betreffende Substanz in Ggw. eines Lösungsmittels für Acetylen mit Calciumcarbid in Berührung bringt und das Lösungsmittel in eine ammoniakal. Lsg. von Cu_2Cl_2 abdekantiert oder abdestilliert. Starke SS. u. H_2S stören die Rk. (Journ. Franklin Inst. **181**. 408—10. März.) RÜHLE.

G. B. Frankforter und **Lillian Cohen**, *Die Bestimmung von Aceton in Systemen von Methylalkohol, Wasser und Kaliumfluorid und Gleichgewichte in den Systemen Methyläthylketon, Wasser und anorganischen Salzen.* Aus der Unters. des Gleichgewichtes der Systeme *Wasser, Aceton* u. anorganisches Salz kann, wie aus früheren Verss. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1103; C. **1904**. II. 975) folgt, der Acetongehalt der wss. Lsg. bestimmt werden. Ist Methylalkohol in Mengen bis 5% vorhanden, so ist seine Funktion die gleiche wie die des W., und es ist die Best. des Acetons aus der Binodalkurve möglich. Liegt der Gehalt an Methylalkohol zwischen 5 u. 95%, so ist das Verf. abzuändern, bei einem höheren Acetongehalt als 18% muß verdünnt werden. Die Einzelheiten sind aus der Tabelle des Originals ersichtlich. Untersucht sind sodann die Systeme *Methyläthylketon*, Wasser u. NaCl, Methyläthylketon, W. und KF und Methyläthylketon, W. und K_2CO_3. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1136—41. Mai. [13/3.] Minneapolis. Univ. of Minnesota. Dept. of Chem.) STEINHORST.

Kantor, *Bestimmung von Kaliumditartrat durch Reduktion von Kaliumjodat und Kaliumjodid.* Vf. hat das Verf. von SANDER (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 194; C. **1914**. I. 1696) zur Best. der Pikrinsäure zur Best. von *K-Ditartrat* in Weinstein des Handels oder in Weingeläger angewandt. Die Rk. geht nach der Formel: $6RH + 5KJ + KJO_3 = 6RK + 3J_2 + 3H_2O$ vor sich, in der RH eine S. bedeutet. Da die Titration des Jods in der ursprünglichen Lsg. indes zu langsam verläuft u. nicht zu übereinstimmenden Ergebnissen führt, destilliert Vf. das Jod zuvor ab (Auffangen in 10%ig. KJ-Lsg.). Die Ergebnisse werden dann übereinstimmend und entsprechen den nach dem GOLDENBERGschen Verf. erhaltenen. (Moniteur scient. [5] **5**. 273. Dez. [Juli] 1915. Genf. Lab. f. analyt. Chemie d. Univ.) RÜHLE.

M. Monhaupt, *Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten.* Vf. beschreibt an Hand einer Abbildung eine Vorrichtung zur Best. des F. von Fetten, bezw. des Punktes, bei dem das Eintreten des halbfl. Zustandes stattfindet. (Chem.-Ztg. **40**. 676. 9/8.) RÜHLE.

Franz Erban, *Beiträge zur Frage der Bestimmung der Ricinussäure in Ölpräparaten. VII.* (Vgl. Seifenfabrikant **36**. 86; C. **1916**. I. 1275.) Es wird über die Ergebnisse der Analyse einer mittleren Sulfurierung der *Ricinussäure* berichtet. Zur Sulfurierung wurden auf 10,1 g Ricinussäure 2,325 g H_2SO_4 angewendet. Zur Neutralisation wurden 0,6643 g KOH zugesetzt und auf 20 g eingestellt. Aus den Analysen ergibt sich für die Zus. des Prod. folgendes Schema:

Auf 10,1 g Ricinussäure sind im fertigen neutralisierten *Rotöl* enthalten:

0,0400 g H_2SO_4	= 0,41 Mol.	H_2SO_4	} Sulfat
0,0459 g KOH	= 0,82 „	KOH	} Sulfat
0,1416 g Ricinusöl	= 0,15 Mol.	Neutralfett = 0,45 Mol. S.	
0,2856 g KOH	= 5,1 „	KOH an H_2SO_4 geb.	}
0,4998 g H_2SO_4	= 5,1 „	H_2SO_4 einseitig geb.	}
2,9509 g Diricinussäure	= 5,1 „	Diricinussäure sulf.	}
0,2856 g KOH	= 5,1 „	KOH an Carboxyl	}
0,0224 g „	= 0,9 „	KOH an H_2SO_4 geb.	}
0,0392 g H_2SO_4	= 0,4 „	H_2SO_4 einseitig geb.	}
0,1192 g Ricinussäure	= 0,4 „	sulf. Risinussäure	}
0,0224 g KOH	= 0,4 „	an Carboxyl geb.	}
6,6752 g Ricinussäure	= 22,4 „	freie Ricinussäure	}
1,2540 g KOH	= 22,4 „	an Carboxyl geb.	}
0,3539 g KOH	= 6,3 Mol.	an H_2SO_4 gebunden	
0,284 g „	= 5,1 „	an Carboxyl vorhanden	
1,277 g „	= 22,7 „	an Carboxyl zur Neutralisation	
1,561 g KOH	= 27,8 Mol.	an Carboxyl gebunden	
0,026 g „	= 0,4 „	Neutralfettverseifung	
0,286 g „	= 5,1 „	Aufspaltung der Diricinussäure	
1,873 g KOH	= 33,3 Mol.	an Carboxyl gebunden	
1,866 g „	= 33,3 „	titrierbar	

9,8869 g Gesamtfett ber.	9,9646 g Gesamtfett gef.
0,1416 g Neutralfett ber.	9,7900 g l. Fettsäuren gef.
9,7453 g l. Fettsäuren ber.	

Das Prod. enthält also nur 5,5 Mol. H_2SO_4 in organischer Bindung gegen 9,2 Mol. bei dem durch gleichstarke Sulfurierung von Ricinusöl erhaltenen Prod. (Seifenfabrikant **36**. 309—10. 3/5. 327. 10/5. 342—44. 17/5. Chemnitz.) SCHÖNF.

Eduardo Filippi, *Über die chemische und physiologische Erkennung mehrerer Alkaloide in derselben Lösung.* In Mischungen von 0,04 g oder mehr *Chinin*bisulfat mit 1 mg *Strychnin*nitrat erhält man nicht mehr die charakteristische Rk. des Strychnins mit $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$, sondern nur flüchtige, granatrote Färbung, die in Grün oder Grünlichgrau übergeht; bei geringeren Beimengungen von Chinin tritt die Rk. zwar deutlich, aber vorübergehend auf. Das gleiche gilt, wenn Salze beider Alkaloide mit einer S. oder auch die freien Basen gemischt werden. Krystalle des Strychninpikrats erhält man auch bei großem Überschuß von Chinin, sie

sind dann aber nicht mehr charakteristisch. Als einziges bequemes und sicheres Trennungsmittel beider Alkaloide ergab sich Seignettesalz, da das Tartrat des Chinins in Alkalisulfaten u. Tartraten unl., das des Strychnins l. ist. — Gemische, in denen die charakteristische $K_2Cr_2O_7$-Rk. nicht mehr auftritt, geben auch nicht die charakteristischen Erscheinungen beim Frosch. Nach sehr flüchtiger Periode der Übererregbarkeit mit geringen, besonders auf den hinteren Teil beschränkten Zuckungen entstehen erst sensorische, später auch motorische Erschlaffungs-, dann Lähmungserscheinungen; gleichzeitig erfährt das Herz eine Veränderung, die durch Neigung zur Diastole und schließlichen Stillstand in dieser charakterisiert ist. Da diese Erscheinungen zuweilen sogar früher auftreten als die gewöhnlichen bei einem mit reiner Strychninlsg. vergifteten Frosche, so kann die Abweichung nicht durch Verzögerung der Absorption bedingt sein. Sie ist vielmehr wahrscheinlich als Vereinigung von Giftsymptomen zu deuten, in der diejenigen des im Überschuß vorhandenen Alkaloids überwiegen. (Arch. d. Farmacol. sperim. **22**. 120—30. 15/8. Camerino. Lab. di Materia Medica d. Univ.) SPIEGEL.

W. I. Baragiola und **O. Schuppli**, *Untersuchung eines Weines mit freier Schwefelsäure.* Vff. besprechen eingehend die Best. freier H_2SO_4 in einem Weine auf Grund der früher von BARAGIOLA u. GODET (Mitt. Lebenmittelunters. u. Hyg. **3**. 53; C. **1912**. II. 139) dargelegten physikochemischen Anschauungen und Verff. (Ztschr. f. anal. Ch. **55**. 369—77. Wädenswil. Chem. Abt. d. Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau.) RÜHLE.

L. Barthe und **Frédoux**, *Über die pikrinsäurehaltigen Harne.* (Vgl. GRIMBERT, S. 33.) Die besten Ergebnisse beim Nachweis der Pikrinsäure im Harn erzielten Vff. mit der Ferrosulfatprobe von RUPEAU u. der Methode von GRIMBERT. Zum Nachweis der Pikrinsäure im Blut benutzten Vff. die Arbeitsweise von JEAN BAUR und A. LE MITHOUARD unter Verwendung des RUPEAUschen Reagenses. In den Faeces verschwindet die Pikrinsäure früher als im Harn u. Blut. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 369—72. 16/6.) DÜSTERBEHN.

Gallois und **Mouchel**, *Über eine Färbung des Harns nach der Darreichung von Cryogenin.* Nach der Darreichung von Cryogenin zeigt der Harn eine Art gelblicher Fluorescenz, welche auf Zusatz einer Säure verschwindet und der normalen Harnfärbung Platz macht. Behandelt man den fraglichen Harn mit NH_3 und versetzt ihn mit einer Spur oder einigen Tropfen eines Oxydationsmittels, so erscheint eine schöne goldgelbe Farbe. Auf diese Weise läßt sich die Ausscheidung des Arzneimittels durch den Harn verfolgen und die Beendigung der Ausscheidung feststellen. Der spätere Nachweis der Gallenfarbstoffe und des Harnzuckers wird durch die obige Farbenrk. nicht gestört. Der von JUSTIN-MUELLER (Journ. Pharm. et Chim. [7] **12**. 57; C. **1916**. I. 893) beschriebene anormale, gelbe Harnfarbstoff dürfte mit dem obigen identisch gewesen sein. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 372—77. 16/6.) DÜSTERBEHN.

E. W. Boughton, *Die Bestimmung von Öl und Harz im Firnis.* Nach Angabe der verschiedenen, hierzu gebräuchlichen Verff. wird ein Verf. vorgeschlagen, das auf der Veresterung nach TWITCHELL oder WOLFF, mit Äthyläther als Lösungsmittel nach der Veresterung, beruht. Der größte Fehler beläuft sich hierbei auf 2,2%, bezogen auf Firnis. (Journ. Franklin Inst. **181**. 414. März.) RÜHLE.

Fritz Frank und **Ed. Marckwald**, *Die Dracorubinprobe für die Lösungsmittel in der Kautschukindustrie.* KARL DIETERICH hat eine früher von ihm ge-

machte Beobachtung erneuert, welche dahin geht, daß auf bestimmte Weise gereinigtes Drachenblutharz einen Farbstoff enthält, der sich in Benzin u. überhaupt in Paraffin-KW-stoffen so gut wie nicht oder überhaupt nicht löst, während er in Benzol-KW-stoffen, in Alkoholen, Halogenderivaten der Paraffinreihe usw. mit mehr oder weniger intensiver Färbung sich auflöst. DIETERICH (Mitteleurop. Motorwagen-Verein Nr. 18. 1915) hat diese Beobachtung für ein Verf. zur Prüfung von Motorentriebstoffen verwertet, und die Chemische Fabrik Helfenberg A.-G. vorm. EUGEN DIETERICH bringt für diesen Zweck ein besonderes Prüfgerät in den Handel. Vff. haben die Anwendbarkeit dieses Verf. für die Prüfung der in der Kautschukindustrie gebräuchlichen Lösungsmittel untersucht und sehen im Dracorubinpapier ein auch für den Kautschukfachmann geeignetes Hilfsmittel. Das Prüfgerät enthält in erster Linie ein mit dem Farbstoff des Drachenblutes, dem sogenannten *Dracorubin*, gefärbtes Papier, ferner Lackmuspapier für die Prüfung der Rk., Schreibpapierblätter, eine Uhrglasschale und einen kleinen Senkkörper zur Best. der D. Die Uhrglasschale ist dazu bestimmt, den zu untersuchenden Stoff auf die schnelle und vollkommene Verdunstbarkeit zu prüfen, die Filtrierpapierblätter für die Geruchsprobe, die Schreibpapierblätter für die Feststellung des Fettens. Vff. fanden es bestätigt, daß ganz reines Benzin den Farbstoff tatsächlich nicht aufnimmt. Schwerere oder ungenügend gewaschene Benzine färben sich gelbstichig bis hellrosa, in keinem Falle aber intensiv. Benzol-KW-stoffe dagegen entziehen dem Papier den Farbstoff mehr oder weniger schnell, jedenfalls in 12 Stdn. genügend, um himbeer- bis dunkelblutrote Färbungen hervorzurufen. Mischungen von Benzin und Benzol geben je nach dem Benzolgehalt mehr oder weniger intensive Färbungen, die zwischen schwach Rosa und Hellrot bei Zusätzen von 5—25% Benzol schwanken. Alkohol, Aceton, Essigäther, Amylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Acetylentetrachlorid, Nitrobenzol geben intensive Färbungen. (Gummi-Ztg. **30**. 524—25. 10/3. Chem. Lab. f. Handel u. Ind. Berlin W.) ALEXANDER.

G. H. Hillen, *Über die Bestimmung der Cellulose im Kautschuk.* In regeneriertem und auf mechanische Weise von Gewebestoffen befreitem Kautschuk sind bei mangelhafter Arbeitsweise zuweilen noch Cellulosereste und Stoffteilchen vorhanden. Für deren Best. empfiehlt Vf. die folgende Methode:

0,2 g der fein zerkleinerten Substanz versetzt man in einem Becherglase mit etwa 30 ccm SCHWEIZERs Reagens, läßt die Mischung unter öfterem Umrühren 6—10 Stdn. stehen, filtriert durch einen GOOCHschen Tiegel und wäscht mit ammoniakhaltigem W. so lange nach, bis das ablaufende Waschwasser nicht mehr gefärbt ist. Die mit dem Waschwasser vereinigte Celluloselsg. wird mit verd. H_2SO_4 angesäuert, die ausgefällte Cellulose im GOOCHschen Tiegel abfiltriert, getrocknet und gewogen.

Von besonderer Bedeutung sind die folgenden Punkte: 1. Das für die Probe verwendete Material muß sorgfältig ausgewählt und vorbereitet sein. Das Zerkleinern geschieht am besten mit der Feile oder mit der von WHEATLEY u. PORRIT (Gummi-Ztg. **30**. 120) angegebenen Vorrichtung. 2. Die Herst. von SCHWEIZERs Reagens, bekanntlich eine konz. Lsg. von frisch gefälltem, ausgewaschenem, feuchtem Kupferoxydhydrat in 20%ig. NH_3 muß ebenfalls mit großer Sorgfalt geschehen. Näheres darüber: HÖHNEL, S. 23—27). 3. Das die Probe mit dem SCHWEIZERschen Reagens enthaltende Becherglas muß gut bedeckt sein, damit kein NH_3 entweicht. 4. Die ausgefällte Cellulose darf nicht zu lange mit der verd. S. in Berührung bleiben, da sonst die Cellulose leicht invertiert wird. 5. Da voluminöse Cellulose das Asbestfilter leicht verstopft, muß der feuchte Nd. vor der Filtration mit etwas A. oder Aceton vermischt werden.

Die angegebenen Beleganalysen zeigen, daß auf die angegebene Weise die

Cellulose mit einer für technische Analysen ausreichenden Genauigkeit bestimmt werden kann. (Gummi-Ztg. **30**. 670—71. 21/4. Spandau. Lab. der chem. Fabrik Max Fränkel u. Runge.) Alexander.

E. Luce, *Bestimmung des Gummis im offizinellen Gummisirup.* Eine Nachprüfung der Verff. von Roques u. Sellier und von Bellier ergab die Brauchbarkeit dieser Methoden; das erstere Verf. ist das genauere, während das letztere praktischen Bedürfnissen genügt. In Ggw. von Dextrin werden die Resultate zu hoch ausfallen; man muß sich daher von der Abwesenheit von Dextrin zuvor durch eine polarimetrische Prüfung vor und nach der Inversion überzeugen. — Verff. nach Roques u. Sellier. Man verd. 20 g Gummisirup mit 50 ccm W., erhitzt 15 Min. auf dem Wasserbade, läßt erkalten, füllt auf 100 ccm auf u. mischt. 75 ccm der Lsg. versetzt man unter Schütteln mit 50 ccm 95%ig. A. und tropfenweise mit 2 ccm einer gesättigten, alkoh. Bleiacetatlsg., läßt $^1/_2$ Stde. stehen, bringt den Nd. auf ein doppeltes Filter, nachdem man ihn vorher zweimal mit je 25 ccm 50%ig. A. durch Dekantieren gewaschen hat, vervollständigt das Auswaschen auf dem Filter durch 20 ccm 75%ig. A., trocknet 6 Stdn. bei 100—110° u. wägt, das eine Filter als Tara benutzend. Hierauf verascht man Filter samt Nd. vorsichtig, gibt 10 Tropfen HNO_3 hinzu, verdampft die S. und glüht. Das Gewicht des Glührückstandes zieht man von demjenigen des Nd. ab, multipliziert die Differenz mit 0,1764 und das Prod. mit 20, wodurch man die in 100 g Sirup enthaltene Gummimenge erhält.

Verf. von Bellier. Von der wie oben verd. Lsg. des Gummisirups versetzt man 20 ccm unter Rühren mit 40 ccm 95%ig. A. und 1 ccm wss., 10%ig. Lsg. von $CaCl_2$, läßt 24 Stdn. stehen, gießt die klare Fl. ab, wäscht den Nd. dreimal mit je 20 ccm 65%ig. A. aus, bringt ihn auf ein doppeltes Filter, beendigt das Auswaschen durch 20 ccm 65%ig. A., trocknet 6 Stdn. und wägt. Man multipliziert das Gewicht mit 1,1363 und sodann mit 25. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **14**. 13—19. 1/7.) Düsterbehn.

H. Raebiger, *Zu dem Beitrage zur Präcipitinogendiagnose des Rotlaufs von W. Pfeiler und E. Roepke.* Vf. verwahrt sich dagegen, daß in der erwähnten Mitteilung (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **77**. 469; C. **1916**. I. 1090) ihm die Bezeichnung der Präcipitation nach Ascoli als „stets spezifisch" zugeschrieben wird. Im Gegenteil hat Seibold schon 1913 mitteilen können, daß Vf. vermute, dieses Verf. werde sich nicht als sicheres Hilfsmittel der Rotlaufdiagnose erweisen. Diese Vermutung ist durch die in der Zwischenzeit angestellten Unterss. bestätigt worden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **78**. 196—97. Halle a. S. Bakteriolog. Inst. d. Landwirtschaftskammer.) Spiegel.

W. Gaehtgens, *Beitrag zur Frage der Differenzierung von choleraähnlichen und Choleravibrionen.* Verss., eine Differenzierung durch das Wachstum in Lackmusmolke herbeizuführen, die zunächst **Trautmann** in Angriff genommen und Vf. nach dessen Tod fortgesetzt hat, ergaben in Übereinstimmung mit Baerthlein, daß dieses Mittel hierzu nicht geeignet ist. Dagegen ermöglicht es ohne weiteres eine Trennung sowohl der echten Cholera- als der choleraähnlichen Vibrionen von morphologisch den Eindruck von Vibrionen machenden Stämmen des *Bacillus faecalis alcaligenes*, da diese schon nach 24—48 Stdn. den Nährboden intensiv u. dauernd blau färben. Eine Unterscheidung der beiden Vibrionengruppen in gewissem Umfange ermöglicht das Verhalten gegen gewisse Kohlenhydrate. Auf Mannit-, Traubenzucker-, Maltose-, Saccharose- u. Lävuloseagar bewirken Choleravibrionen zunächst stärke B. von S., die, abgesehen von seltenen Ausnahmen, auf Mannitagar nach

5—7 Tagen, auf solchem mit Trauben-, Malz- oder Rohrzucker gar nicht oder erst nach 10—14 Tagen wieder in alkal. Rk. umzuschlagen pflegt (maßgebend für Zeit und Häufigkeit dieses Umschlages scheint das Alter der Kultur). Bei choleraähnlichen Vibrionen findet sich dagegen auf allen genannten Nährböden an Stelle der zunächst auch eintretenden B. von S. schon nach 3—7 Tagen alkal. Rk.; dies ist die Regel bei frisch isolierten Kulturen, während sich bei älteren, häufig übergeimpften, gelegentlich atypisches Verhalten findet. Bei Unters. einer frisch isolierten choleraverdächtigen Vibrionenkultur auf den genannten Zuckernährböden würde demnach dauernd saure Rk., bezw. späterer Umschlag nach dem 10. Tage für Cholera sprechen, Wiedereintreten der alkal. Rk. schon nach 3—7 Tagen auf einen choleraähnlichen Vibrio schließen lassen. Das Verf. soll nicht als Ersatz der üblichen Untersuchungsmethoden, aber als deren Ergänzung in Betracht kommen. — Auf Arabinose-, Dulcit-, Raffinose- und Rhamnoseagar erfolgt durch beide Vibrionengruppen keine Säuerung. — Verss., eine Klassifizierung der choleraähnlichen Vibrionen mittels der Agglutinationsprobe durchzuführen, blieben erfolglos. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **78**. 197—207. 31/7. Hamburg. Staatl. Hygien. Inst.)
SPIEGEL.

Max Mayer, *Über die Herstellung der Loeffler-Grünlösungen.* Die zur Differentialdiagnose von Typhus und Paratyphus dienenden Lsgg. fallen auch bei genauester Einhaltung der bisherigen Vorschriften oft nicht befriedigend aus. Vf. empfiehlt, die Lsgg. der einzelnen Bestandteile getrennt in Siedehitze herzustellen, zu filtrieren, zu sterilisieren u. dann erst nach Abkühlung im Literkolben zu vereinigen, und zwar für Lsg. I. a) 20 g Pepton sicc. „Witte“ in 700 ccm W. (dest.) dreimal je 20 Min. in strömendem Dampf, b) 10 g Nutrose in 200 ccm W., c) 50 g Milchzucker in 100 ccm W. u. d) 10 g Traubenzucker in 20 ccm W., jedes dreimal je 15 Min. bei 97° sterilisiert, für Lsg. II. ebenso ohne Traubenzucker. Der Reaktionsgrad soll so eingestellt werden, daß je 100 ccm von I. 0,5 ccm und von II. 0,4 ccm n. NaOH bei Phenolphthalein als Indicator erfordern. Schließlich wird auf je 100 ccm 1 ccm 0,2%ig. wss. Lsg. von Malachitgrün (Chlorzinkdoppelsalz oder Oxalat) zugefügt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. **78**. 207—8. 31/7. München. Kgl. bayr. Militärärztl. Akademie.)
SPIEGEL.

C. Posner, *Die Oberflächenspannung des Harns und ihre klinische Bedeutung.* Die Oberflächenspannung des Harns ist stets geringer als diejenige des W.; sie nähert sich dieser am meisten bei Diabetes insipidus, sie erreicht die tiefsten Grade bei Anwesenheit von Gallensäuren und Blut. Die Erniedrigung der Oberflächenspannung wird durch die im Harn vorhandenen Kolloide bedingt. Je niedriger die Spannung, je kleiner also die Harntropfen sind, um so mehr vergrößert sich die gesamte Oberfläche; hierin liegt eine Bedingung für B. von Konkrementen und Gerinnseln. Insbesondere erklärt sich so die Entstehung von Zylindern im ikterischen Harn. Oberflächenspannung u. Viscosität stehen in naher Beziehung; beide werden durch Alkalisierung günstig beeinflußt. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 890—93. 7/8. Berlin.)
BORINSKI.

Walter Halle und **Ernst Přibram**, *Ausführung der Komplementbindungsreaktion (Wassermannschen Reaktion) im hohlen Objektträger.* (Vgl. S. 353.) Es wird ein Verf. zur Ausführung der WASSERMANNschen Rk. unter Verwendung eines hohlen Objektträgers angegeben, wodurch eine Beschleunigung und wesentliche Materialersparnis erzielt wird. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 1012—14. 10/8. Wien. K. K. serotherapeut. Inst.)
BORINSKI.

Technische Chemie.

Herman V. Tartar, *Vorschlag zur Nutzbarmachung von Sulfitablaugen.* Vf. befürwortet die Verarbeitung der Sulfitablaugen auf Alkohol durch geeignete Vergärung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 226—28. März 1916. [27/12. 1915.] Corvallis. Oregon. Landwirtschaftl. Vers.-Station.) GRIMME.

Heinrich Precht, *Die Abwässer aus der Kaliindustrie in Hinsicht auf Volkswirtschaft und Ernährung.* Nach einem Gutachten des Reichsgesundheitsrates (vgl. ABEL, Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **50**. 279; C. **1916**. I. 1095) ist als Höchstgrenze, über die hinaus das Weserwasser an der Entnahmestelle im Hinblick auf seine Verwendung als Trinkwasser nicht mit Kaliabwässern angereichert sein darf, eine Gesamthärte von 20 Härtegraden und ein Chlorgehalt von 250 mg im Liter anzusehen. Vf. erörtert die Berechtigung der für die Härte angegebenen Grenzzahl u. glaubt, daß sie das richtige Maß darstellt, um die entgegenstehenden Interessen der Städte, die das Trinkwasser verwenden, und der Industrie, welche die Endlaugen ableitet, auszugleichen. (Vtljschr. f. öff. Gesundh.-Pflege **1**. 393—403. Juli. Hannover.) BORINSKI.

Fritz Bayer, *Beiträge zur Kenntnis der technologischen Eigenschaften von Asbest.* Vf. berichtet über eingehende Unterss., die den Zweck verfolgten, die Festigkeitseigenschaften von Asbest bei höherer Temp., den Einfluß des Baumwollgehaltes eines Asbestgewebes und die Isolierfähigkeit von Asbestpappen und -matratzen zu prüfen. Betreffs der Einzelheiten in der Ausführung der Verss. muß auf das Original verwiesen werden. Sie führten zu den folgenden Ergebnissen:

Durch Best. des Glührückstandes, der D., durch mkr. Prüfung und vor allem durch die chemische Analyse kann ein guter Rückschluß auf den Baumwollgehalt eines Asbestmaterials gezogen werden. Die Schwankungen im Wassergehalt sind bei einzelnen Asbestsorten nicht groß. Durch die Schwankungen im Wassergehalt wird das Ergebnis der analytischen Bestst. des Baumwollgehaltes nicht wesentlich beeinflußt. Die Verwendung von Tempp. über 250° ist bei den Asbestpappen in Rücksicht auf die Beeinflussung der Festigkeitseigenschaften nicht geboten, da die Leimung zu stark leidet. Sogar bei Tempp. gegen 100° ist die Abnahme der Zerreißfestigkeit beträchtlich. Mit zunehmender Temp. steigert sich der Einfluß ganz beträchtlich. Auch die Zeitdauer der Einw. erhöhter Temp. ist ein wesentlicher Faktor. Ein Mürbewerden, Abbröckeln und schließlich Zerfall des Materials ist die Folge. Auch die Isoliereigenschaften solcher Pappen sind gering, da der Wirkungsgrad im Maximum bis zu 60% ansteigt. Der afrikanische Asbest hat eine etwas bessere Isolierfähigkeit als der canadische, die Unterschiede sind aber nicht bedeutend. Dagegen fällt die Abnahme der Festigkeit bei der Einw. höherer Tempp. beim Gewebe aus blauem Asbest sehr stark ins Gewicht, sie beträgt schon bei zweimaliger Temperaturaussetzung 20% der ursprünglichen Festigkeit. Diese Abnahme wächst ständig. Vor allen Dingen tritt eine bedeutende Verminderung der Dehnbarkeit ein, die schließlich zum Mürbe- und Brüchigwerden des Materials führt. Bei 500° verliert der Blauasbest in ganz kurzer Zeit seine Festigkeit, ändert eine blaue Farbe und wird durch den hohen Eisengehalt rotbraun. Durch die Unterss. ist nachgewiesen, daß der Blauasbest und die Gewebe daraus zu Isolierungszwecken bei Tempp. über 200° wegen des eintretenden inneren Zerfalles sehr wenig geeignet ist. Da der Blauasbest als Isoliermaterial ziemlich viel Anwendung findet, ist dieser Befund für die Technik von größter Wichtigkeit. Der Weiß-

asbest dagegen zeigt zuerst wohl eine Zunahme, dann aber nur eine fast unmerkliche Abnahme der Festigkeit, selbst bei Tempp. bis zu 400°. Auch bei hundertmaliger Temperaturaussetzung in dem vom Vf. angegebene App. trat keine Abnahme der Festigkeit auf. Seine Isolierfähigkeit steht auch nur wenig hinter der des Blauasbestes zurück. Ein weiteres Hauptergebnis der Unterss. ist die Feststellung, daß die in der Praxis übliche Füllung der Asbestkissen am besten den Anforderungen in bezug auf spezifische Isolierfähigkeit, vor allem aber dem günstigsten Wirkungsgrad entspricht. Eine festere oder lockere Stopfung der Kissen über die Optimalhöhe, die durch den Faktor der spezifischen Isolierfähigkeit gegeben ist, führt in jedem Falle zu einem geringeren Wirkungsgrad. Zwar ergab sich bei festerer Stopfung bei den Verss. eine etwas geringere Temp. im Oberkessel des Versuchsapp., die aber in keinem Verhältnis zu dem Mehraufwand an Füllmaterial steht. (Gummi-Zeitung **30**. 817—20. 16/6. 838—40. 23/6. 856—58. 1/7. 874—77. 7/7. Dresden. Mech.-technol. Inst. d. techn. Hochschule.) ALEXANDER.

N. Vasilescu Karpen, *Über die Ursache der Adhäsion des Betons am Eisen im armierten Beton.* Der Zusammenhang von Eisen und Beton wird durch die Kontraktion des abbindenden Betons bedingt. Die dadurch hervorgerufene uneigentliche Adhäsion läßt sich quantitativ aus dem Kontraktionsgrade des Betons berechnen. (Bull. de l'Acad. Roum. **4**. 328—33. 12/3.) BYK.

A. Höing, *Beitrag zur Kenntnis der galvanischen Vermessingung.* Während in Kaliumcuprocyanidlsgg., die mindestens 2KCy auf 1 CuCy, also vermutlich das Salz K_2CuCy_3 enthalten, nach den Unterss. von F. SPITZER (Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 345; C. **1905**. II. 106) die kathodische Cu-Abscheidung eine sehr beträchtliche Polarisierung erfährt, erfolgt sie, wenigstens bei kleinen Stromdichten, fast reversibel in Lsgg. des Salzes $KCuCy_2$. Setzt man dieser stetig wachsende Mengen KCy zu, so steigt die Polarisierung erheblich an. Auch die Ggw. von K_2ZnCy_4 in $KCuCy_2$-Lsgg. bewirkt starke Polarisierung der Cu-Abscheidung, wonach es ganz wie in der Lsg. von K_2CuCy_3 und K_2ZnCy_4 zu einem Ansteigen der Abscheidungspotentiale des Cu bis nahe an die des Zn und damit zur galvanischen Vermessingung auch aus jener Lsg. kommt. Die Abscheidungspotentiale des Cu aus den Cyanidlsgg. können durch Stehenlassen, bezw. Aufkochen der Lsg. beträchtlich erhöht werden. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß Änderungen kleiner Mengen von Kolloidstoffen (Alterungserscheinungen) diese Erscheinungen bedingen, die Polarisation der Kathode also hier auf fortdauernd sich erneuernden Deckschichten (mechanische Passivität der Kathode) beruhen könne. Der Einfluß wechselnder Konzentration von Cy′ und OH′ auf das Aussehen der aus galvanischen Messingbädern abgeschiedenen Metallndd. wurde systematisch untersucht. (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 286—93. 1/8. [29/4.] Dresden. Anorg.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BYK.

W. Mathesius, *Untersuchungen über die Vorgänge im Hochofen.* In Ergänzung seiner früheren vorläufigen Ausführungen (Stahl u. Eisen **33**. 1465; C. **1913**. II. 1524) gibt Vf. einen gedrängten zusammenfassenden Auszug seiner eingehenden Veröffentlichung („Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens", Leipzig-Reudnitz 1916, bei OTTO SPAMER), soweit sie den *hüttenmännischen Verlauf des Hochofenprozesses* betrifft. (Stahl u. Eisen **36**. 695—703. 20/7. 749 bis 753. 3/8. Charlottenburg.) GROSCHUFF.

C. P. van Hoek, *Der chemische Einfluß der Farböle auf Eisen und Stahl.* Zusammenfassende Besprechung an Hand der hierüber vorliegenden Literatur. Es ergibt sich daraus, daß die Farböle eine nennenswerte Einw. auf Eisen und Stahl nicht ausüben. (Farbenzeitung **21**. 1143—44. 12/8. Apeldoorn.) RÜHLE.

O. Reinhold, *Über mechanische Eigenschaften von Flußeisen bei verschiedenen Temperaturen. I. Festigkeitseigenschaften des Flußeisens bei verschiedenen Temperaturen.* Vf. bestimmte an 6 verschiedenen technischen Fe-C-Legierungen, wie sie für die Herst. von Drahtseilen benutzt werden, (0,04—0,8% C) zwischen —70 und +720° Festigkeit, Drehung und Kontraktion. Die früheren Arbeiten über diesen Gegenstand konnten im allgemeinen bestätigt werden. Die Festigkeit nimmt mit steigender Temp. ab bis zu einem Minimum bei 60—200°, steigt darauf zu einem Maximum bei 220—350° und sinkt dann abermals. Die Lage der Wendepunkte wird von dem Kohlenstoffgehalt beeinflußt; das Minimum scheint sich mit dem C-Gehalt nach höheren Tempp. zu verschieben. Ein Einfluß des Mn u. Si konnte nicht festgestellt werden. Mit abnehmender Festigkeit steigt die Kontraktion und umgekehrt; Maximum der Kontraktion bei 50—120° (mit einer Ausnahme, die kein Maximum, sondern nur ein Minimum zeigt), Minimum bei 270—320°. Die Dehnungskurven zeigen nur einen Wendepunkt (bei 130—290°).

II. Kerbzähigkeit des Flußeisens bei verschiedenen Temperaturen. Weiter untersuchte Vf. die Zähigkeit von 4 Flußeisensorten (0,08—0,4% C) zwischen —40 und +920°. Wesentliche Abweichungen von früheren Arbeiten wurden nicht gefunden. Die Kerbzähigkeit wächst unterhalb 500° mit abnehmendem, oberhalb 500° mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie" **13**. 97—103. April. 116—23. Mai. 129—40. Juni. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

H. Altpeter, *Herstellung metallischer Überzüge auf Flußeisen- und Stahldrähten, insbesondere deren Verzinkung und Verzinnung.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. über *Verkupferung*, *Verzinkung* (Feuer-, Trocken-, galvanische Verzinkung), *Verzinnung* (Feuer-, Sudverzinnung), *Verbleiung* eiserner Drähte. (Stahl u. Eisen **36**. 741—49. 3/8. 773—81. 10/8. Gleiwitz.) GROSCHUFF.

P. Schimpke, *Der heutige Stand der neueren Schweißverfahren.* (Vgl. Stahl u. Eisen **25**. 880; C. **1905**. II. 719.) Nach einleitenden Bemerkungen über die Feuerschweißung und das Anschweißen bei Gußstücken gibt Vf. an Hand zahlreicher Abbildungen eine zusammenfassende Darstellung der neueren Schweißverfahren, und zwar werden die *Wassergas-*, die *Thermit-*, die *elektrische Lichtbogen-*, die *Widerstandsschweißung*, sowie besonders ausführlich das *autogene Schweißen* Wasserstoff, Sauerstoff, Acetylen, Acetylenentwickler, Stahlflaschen und Ventile, Schweißbrenner und Schweißflamme, Schweißung mit gel. Acetylen, Benzol- oder Oxybenzschweißung, Leuchtgas- und Blaugasschweißung, Ausführung autogener Schweißungen, Schweißbarkeit der Metalle, Gasverbrauch und Schweißzeit, Festigkeitsunterss.) beschrieben, die verschiedenen Schweißverff. (Anwendungsgebiet, Güte der Schweißnaht, Wirtschaftlichkeit) verglichen und zuletzt kurz das *autogene Schneiden* behandelt. (Stahl u. Eisen **35**. 385—92. 15/4. 1274—79. 16/12. 1297 bis 1303. 23/12. 1915; **36**. 581—86. 15/6. 604—10. 22/6. 676—81. 13/7. 1916. Chemnitz.) GROSCHUFF.

Alin Popesco, *Praktisches Verfahren zur Entfärbung von Alkohol, welcher durch Lagern in eisernen Gefäßen eisenhaltig geworden ist.* Durch Lagern in eisernen Gefäßen gelb gewordener A. läßt sich dadurch entfärben, daß man ihn vorsichtig unter Schütteln mit einer konz. wss. Natriumphosphatlsg. versetzt, wobei sich ein ockiger, rotbrauner Nd. bildet, der sich mit der Zeit absetzt. Der Vorgang dürfte sich im Sinne der Gleichung:

$$FeCl_3 + 2Na_2HPO_4 \rightleftharpoons 3NaCl + NaH_2PO_4 + FePO_4$$

abspielen. In Anbetracht der Unlöslichkeit des Fe- u. Na-Phosphats in A. dürfte

das Verf. überall dort, wo kein chemisch reiner A. notwendig ist, ohne weitere anwendbar sein. (Buletinul de Chimie **18**. 6—7. April-Juni. Bukarest. Chem. Lab des Krankenhauses Brancovan.) DÜSTERBEHN.

Karl Windisch, *Über die Verwendbarkeit anderer Futterrüben als der Runkelrüben zu Brennereizwecken.* Vf. erörtert die Brauchbarkeit der Kohlrüben, der Wasser- oder Stoppelrüben und der Mohrrüben zu Brennereizwecken. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **39**. 233—34. 15/6. Hohenheim.) SCHÖNFELD.

F. Schönfeld und **H. Krumhaar**, *Der Zucker in den gesüßten Bieren* (vergl. S. 434). Um in den unter Rohrzuckerzusatz hergestellten *Bieren die einzelnen Zuckerarten nachzuweisen*, wählten Vff. folgende Arbeitsweise: Das *Süßbier* wird durch Filtrieren von CO_2 befreit und gespindelt. 100 ccm Bier werden in der früher beschriebenen Weise (vgl. Wchschr. f. Brauerei **33**. 10; C. **1916**. I. 1281) mit Gerbsäure und Pb-Acetat gereinigt, filtriert, das Filtrat mittels Na_2SO_4 von Pb befreit u. auf 200 ccm aufgefüllt. Die Lsg. wird polarisiert. Weitere 100 ccm Bier werden mit 5% frischer, ausgewaschener Hefe versetzt. Zur Ausschaltung der Gärung gibt man 2 Vol.% Chlf. hinzu. Nach 3 Tagen ist die Inversion beendet. Die Fl. wird wie oben gereinigt und polarisiert. Die Differenz der Winkel ergibt den *Rohrzuckergehalt* (II.). 100 ccm der invertierten Fl. (= 50 ccm Bier) werden mit Phenylhydrazinhydrochlorid, Na-Acetat, verd. Essigsäure u. W. 2 Stdn. erwärmt u. h. filtriert. Der Nd. wird mit h. W. ausgewaschen. Nach Abzug der durch Polarisation ermittelten Menge erfährt man so aus dem Gewicht der Osazone mit hinreichender Genauigkeit die Menge von *Dextrose* und *Lävulose* (III.). Der Gesamtzucker (I.) wird durch Endvergärung bestimmt. Die *Maltose*menge ergibt sich aus der Differenz von I. und III., bezw. I. und (II. + III.). (Wchschr. f. Brauerei **33**. 177—78. 3/6.) SCHÖNFELD.

Christel Goslich, *Entwicklung von Schleimessigbakterien auf der Flasche. Ein eigenartiger Fall der Gelatinierung des Lagerbieres.* Vf. berichtet über einen Fall, in dem eine Probe dunklen Lagerbieres in völlig gefüllter, mit Korken verschlossener Flasche zu einer festen, gelatinierenden M. erstarrt war. Die Ursache war in der massenhaften B. kleinzelliger, aus Kokken u. Kurzstäbchen bestehender Essigsäurebakterien zu suchen. (Dtsch. Essigind. **20**. 126—27. 19/5. Betriebslab. der V. L. B.) SCHÖNFELD.

Fritz Emslander, *Die Wasserstoffionenkonzentration im Biere und bei dessen Bereitung* (vergl. Ztschr. f. ges. Brauwesen **37**. 104; C. **1914**. I. 1788). Nach dem Einmaischen zeigt die Würze z. B. eine H-Ionenkonzentration $[H^{\cdot}]$, von $p_H = 6{,}25$. Allmählich wird die $[H^{\cdot}]$ größer und steigt bei Carbonatbieren auf ca. $p_H = 4{,}5$; bei Gipsbieren auf $p_H = 4{,}2$. Es ist dies auf die B. von Milchsäure und hauptsächlich auf die auf enzymatischen Vorgängen beruhende Zertrümmerung der Kohlenhydrat- und Eiweißkomplexe (unter Abspaltung von sauren Gruppen) zurückzuführen. Weitere Verss. bestätigten die früher mitgeteilte Tatsache, daß die $[H^{\cdot}]$ der Digestionswürzen geringer ist, als die gewöhnlicher Würzen. Die Gesamtacidität ist bei den Digestionswürzen größer, als bei gewöhnlichen Würzen. Das Eiweiß der Digestionswürzen ist demnach instabiler, als das gewöhnlicher Würzen. Das im Bier vorhandene Alkalieiweiß muß die Ursache der schlechten Haltbarkeit und der Kälteempfindlichkeit sein. Biere wurden der Kataphorese unterworfen, d. h. es wurde Bier in ein U-Rohr gebracht, die Schenkel mit Elektroden versehen und ein Strom durch das Bier geschickt. Nach Beendigung der Kataphorese kam das U-Rohr in Eiswasser. Auf der Anodenseite zeigte sich eine starke Trübung,

das Bier auf der Kathodenseite blieb klar. Die trübenden Teilchen tragen also negative Ladung, sie sind alkal. Natur. Biere mit besonders hoher elektrischer Leitfähigkeit zeigen eins schlechte Haltbarkeit. Die stark leitenden alkal. Wassersalze spielen hier die Hauptrolle. (Wchschr. f. Brauerei **33**. 170—71. 27/5. Regensburg.) SCHÖNFELD.

Hegel, *Die Fetthärtung.* Bericht über die zur katalytischen Hydrogenisation der Fette vorgeschlagenen Verff. (Deutsche Parfümeriezeitung **2**. 141—44. 29/4. 159—61. 15/5. 176—77. 30/5. 243—46. 15/8. Berlin.) SCHÖNFELD.

P. Lindner, *Die Fettgewinnung mit Hilfe von Mikroben.* Vf. bespricht die Züchtung und die Möglichkeit der Fettgewinnung aus dem Pilz *Endomyces vernalis.* (Deutsche Parfümeriezeitung **2**. 171—72. 30/5. Berlin. Inst. für Gärungsgewerbe.) SCHÖNFELD.

P. Lindner, *Zur Kenntnis der Mikrobenflora der zuckerhaltigen Saftflüsse.* (Vgl. vorst. Ref.) Der durch die massenhafte Entw. von *Endomyces vernalis* hervorgerufene Milchfluß der Birken wird ausführlich beschrieben und durch Abbildungen erläutert. (Wchschr. f. Brauerei **33**. 193—98. 17/6. 204—6. 24/6. Inst. f. Gärungsgewerbe. Berlin.) SCHÖNFELD.

C. H. Keutgen, *Das Eindampfen des Glycerinwassers im Vakuum.* Vf. bespricht die Vorteile der Glycerinwassereindampfung im Vakuum u. die Konstruktion der gebräuchlichen Verdampfer. (Seifenfabrikant **36**. 409—11. 14/7. 428—30. 21/6. 442—45. 28/6. Marburg a. L.) SCHÖNFELD.

J. Schaal, *Die Fabrikation mit Tonerde oder Talkum stark vermehrter pilierter Seifen.* Vf. berichtet über Verss., die mit hohen (40—100%) Tonerde-, bezw. Talkumfüllungen bei pilierten Seifen gemacht wurden. (Seifenfabrikant **36**. 441—42. 28/6.) SCHÖNFELD.

W. Wislicenus, *Die einheimische Balsamharzgewinnung und ihre technische und wirtschaftliche Verbesserung.* Vf. beschreibt eine praktische Vereinfachung des KUBELKAschen Verf. (Österr. Forst- u. Jagdztg. **1915**), nach der man voraussichtlich eine viel bessere Ausbeute an Terpentinöl erzielen wird, als bei den jetzt gebräuchlichen Verff. (Chem.-Ztg. **40**. 559—60. Tharandt.) SCHÖNFELD.

Oswald Stadler, *Beitrag zur Kenntnis des deutschen Rohharzes.* Vf. untersuchte 2 Arten von deutschem Rohharz (I. und II.). Zus. der Rohharze: Mit Ä. und A. extrahierbare Bestandteile: I. 85,01%, II. 72,84%; Asche: I. 0,40%, II. 0,90%; nicht extrahierbare Stoffe: I. 9,26%, II. 23,05%; flüchtige Bestandteile und Feuchtigkeit: I. 5,33%, II. 3,21%. Physikalische Eigenschaften der extrahierten Harze: I. Angenehm riechende, hellbraun glänzende, springharte M., die warm transparent ist, beim Erwärmen schwach durchsichtig bleibt. Charakteristisch ist ein schwaches Opalisieren, Sprödigkeit u. Muschelbruch; läßt sich kauen u. in diesem Zustande kneten; F. (Tropfpunkt) 59°. II. Mehr dunkel- bis rotbraune M., transparent, an Kolophonium erinnernd; sonst wie I.; Tropfpunkt 61°. Löslichkeit von I. und II.: a) bei Zimmertemp.: ll. ohne Rückstand in A., Essigester, Aceton, Amylacetat, Eg.; ll. mit kleinem Rückstand in Ä., Acetanhydrid, Chlf., Methylalkohol; wl. in CCl_4, Bzl., 80%ig. Essigsäure; swl. in Trichloräthylen. b) Kochend: der Rückstand löst sich bei Acetanhydrid u. CH_3OH nicht vollständig in Ä. Beim Kochen mit CCl_4 schm. das Harz, bleibt teilweise ungel. Trichloräthylen: das Harz quillt auf, ein geringer Teil ist l. Bzl.: der größte Teil des Rückstandes ist l. 80%ige Essigsäure: das Harz schmilzt, ein kleiner Teil löst sich. Die Asche be-

steht größtenteils aus Ca, Fe, Al, SiO_2 u. Spuren Kali. Analyse der extrahierten Harze: SZ.: I. 107, II. 112; VZ.: I. 126, II. 133; Unverseifbares: I. 41%, II. 44% JZ. (nach 4 Stdn.) I. 126, II. 112; (nach 6 Stdn.) I. 129, II. 125; JZ. nach 24 Stdn. I. 130, II. 128; LIEBERMANN-STORCHsche Rk.: I. u. II. purpurrot, weinrot, rotviolett grauviolett, olivgrün; braungrün konstant. Harzsäuren, frei von Unverseifbarem SZ. I. 135, II. 141; VZ. I. 166, II. 173; Mol.-Gew. I. 416, II. 398; JZ. nach 4 Stdn. I. 121, II. 101; nach 24 Stdn.: I. 169, II. 147; Unverseifbares: Tropfpunkt I. 46° II. 45°; JZ I. 84, II. 93. Die Aussichten für die Verarbeitung der deutschen Rohharze können auf Grund der Unters. als günstig angesehen werden. (Seifenfabrikant **43**. 477—78. 7/6. Lab. BUCH & LANDAUER. Berlin.) SCHÖNFELD.

Charles H. Herty, *Die Terpentinindustrie in den südlichen Staaten.* Zusammenfassender Bericht über die Gewinnung und Verarbeitung des Harzes in den südlichen Staaten der Vereinigten Staaten Nordamerikas. (Journ. Franklin Inst. **181** 339—67. März 1916. [4/11.* 1915].) RÜHLE.

K. Lorentz, *Einiges über das flüssige schwedische Harz.* Das fl. Harz wird bei der Zellstoffabrikation gewonnen. Je nach dem Verfahren (Natron-, Sulfat- oder Sulfitverf.) erhält man 2 verschiedene Prodd. fl. Harzes. Das Prod. des ersteren Verf. ist das bessere. Die Unters. des fl. Harzes ergab folgendes: $D.^{15}$ 0,997; ll. in A. u. CH_3OH, Ä., Aceton, Eg., NH_3; in Bzn. und Terpentinöl hinterläßt es einen geringen Nd.; SZ. 163, VZ. 154—179, Ätherzahl 16, JZ. 118. Es enthält Harz (Sylvin), Palmitin, Öl-, Linolensäure und Phytosterin; $Kp._{40}$ 270°. Als Ersatz für amerikanisches Harz ließe sich das fl. Harz nach entsprechender Reinigung (vgl. im Original) in der Seifenindustrie, zu Wagenschmieren usw. verwenden. (Seifensieder Ztg. **43**. 501—2. 14/6. Filipstad.) SCHÖNFELD.

W. Frenzel, *Die Gasdurchlässigkeit von gummierten Ballonstoffen.* Vf. beschreibt eine Versuchsanordnung zur genauen *Best. der Gasdurchlässigkeit von Ballonstoffen* u. ähnlichen Membranen unter Anwendung des Interferometers. Mit Hilfe dieses Verf., dessen Einzelheiten aus der Beschreibung und der Abbildung im Original zu ersehen ist, wurden verschiedartige Ballonstoffe auf die Gasdurchlässigkeit in ihrer Abhängigkeit von Druck u. Temp. untersucht. Die Gasdurchlässigkeit nimmt bei bestimmtem Druck u. bestimmter Temp. von dem Zeitpunkt an, wo der Wasserstoff mit dem Ballonstoff in Berührung kommt, so lange zu, bis der Stoff entsprechend dem Druck des Gases und der Temp. mit Wasserstoff gesättigt ist; dann bleibt sie unveränderlich. Dieser Wert wird schneller erreicht, wenn der Ballonstoff schon vorher mit Wasserstoff in Berührung stand. Ist die innere Seite des Stoffes mit Wasserstoff gesättigt, und befindet sich die äußere Schicht in fast wasserstofffreier Luft, so wächst die Diffusionsgeschwindigkeit proportional. Der gummierte Ballonstoff verhält sich hierbei genau so wie Kautschuk. Mit dem Druck nimmt die Gasdurchlässigkeit ebenfalls zu, jedoch nicht proportional, sondern langsamer, und zwar verhält sich der gummierte Ballonstoff nur so lange wie eine Kautschukplatte, wie Kautschuk und Gewebe etwa gleiche Elastizität haben, d. h. solange sich beide gleichmäßig ausdehnen können. Bei höheren Drucken verhindert das Gewebe eine weitere Ausdehnung des Gummis und verursacht seine Verdichtung, wodurch die Reibung des diffundierenden Gases vergrößert wird, und die Gasdurchlässigkeit mit dem Drucke nur noch langsam zunimmt.

Ferner schlägt Vf. Anwendungen des Interferometers für die Praxis der Luftschiffahrt vor. (Gummi-Zeitung **30**. 708—9. 5/5. 728—31. 12/5.) ALEXANDER.

G. H. Hillen, *Arbeiten über Kautschuk und Guttapercha.* Jahresbericht. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 241—44. 27/6. [6/5.].) JUNG.

Max Schall, *Die chemische Reinigung von Textilstoffen (Benzinwäscherei).* Übersicht der Patentliteratur. (Seifenfabrikant **36**. 373—74. 31/5. 394—96. 7/6. 411—13. 14/6. Berlin-Grunewald.) SCHÖNFELD.

M. Freiberger, *Untersuchung von halbgebleichten, zum Rauhen bestimmten Geweben und Erörterung der Ergebnisse.* Vf. prüfte die Beschaffenheit, die Menge und die FF. der Fette in den Geweben aus den Zwischenoperationen der Bleicherei. Nach einer leichten Bäuche mit Sodalsg. wurden aus dem Gewebe hauptsächlich aus der Schlichte stammende Fette entfernt. Der F. der zurückgebliebenen Fette wurde herabgesetzt, wodurch die Rauhfähigkeit der Gewebe günstig beeinflußt wurde. Der gebäuchte, k. chlorierte Stoff hatte nur 0,3% Fett im Vergleich zur Rohware, während der F. durch das Chlorieren erhöht wird und demjenigen der Rohware gleich geblieben ist. Dieser Stoff unterscheidet sich dann von der Rohware durch den geringeren Gehalt an Fett und Verunreinigungen, wodurch seine Verwendbarkeit für die Verarbeitung verbessert wurde. Das Diastaforieren entfernt die Stärke und nur wenig Fett, das hauptsächlich aus der Schlichte stammt, wodurch das Gewebe zu leicht rauhfähig wird. Die Kontinubehandlungen mit bewegten Waren und bewegten Flotten sind für das Diastaforieren und Chlorieren energischer als die älteren Methoden. Kontinudiastaforieren mit nachfolgendem Kontinuchlorieren gibt ähnliche Resultate wie das Bäuchen allein. Die Vollbleiche gibt fettarme Ware, die sich nicht rauhen läßt. Das w. u. saure Chlorieren erhöht die FF. der Fette mehr als k. Chlorieren. Vf. legt darauf Wert, die FF. und EE. der Fette zu bestimmen, weil die Erwärmung der Gewebe auf der Rauhmaschine mittels h. Trommeln die Zähigkeit der Fette u. damit die Verarbeitung der Waren beeinflußt. Im allgemeinen sollen Rauhwaren zunächst entweder entschlichtet oder gebäucht und dann womöglich chloriert werden. Ungleichheiten bei den Behandlungen in allen Operationen bedingen ungleiche Resultate in der Rauherei. (Färber-Ztg. **27**. 193—97. 1/7.) SCHÖNFELD.

Fred. H. Wagner, *Kohlegasrückstände und ihre Verwertung.* Populärer Vortrag über die Dest. der Steinkohle und ihre Prodd. Genauer wird auf den Steinkohlenteer als Grundlage der Farbenindustrie eingegangen. Die Wrkgg. des gegenwärtigen Krieges auf die Farbstoffe verarbeitenden Industrien in den Vereinigten Staaten werden geschildert. Nach Friedensschluß werden auf diesem Markte starke Unterbietungen von deutscher Seite („dumping") erwartet, und der Autor fordert gesetzliche Maßnahmen in Amerika zum Schutze der amerikanischen Industrie. (Journ. Franklin Inst. **181**. 505—24. April.) BYK.

D. Holde, *Weiteres über die Entladung durch Ströme in engen Röhren elektrisch erregten Benzins in geerdeten Auffanggefäßen. II.* (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 195—99. — C. **1916**. I. 1285.) BYK.

Richard Kißling, *Die Gewinnung niedrigsiedender Anteile aus Erdöl durch Zersetzungsdestillation.* Zusammenfassende Schilderung der Verff., der Patentliteratur und der wissenschaftlichen Unterss. über die beim Erhitzen des Erdöles sich abspielenden Vorgänge. (Petroleum **11**. 753—58. 3/5. Bremen.) SCHÖNFELD.

Otto Ohnesorge, *Über feuersichere Lagerung von Benzin.* Man pflegt feuergefährliche Fll. mittels einer Pumpe dem Lagerbehälter zu entnehmen, die ein

Schutzgas enthält. Dieses indifferente Gas muß einen Überdruck gegenüber de Atmosphäre zeigen, damit etwa eindringende Luft allein die Pumpe zum Stehe bringt. Einige neuere Pumpenanlagen, die den Überdruck zu gering gemacht haben um hierdurch eine Esparnis an Schutzgas zu erzielen, sind vom Standpunkt de Sicherheit aus zu verwerfen. Ebenso bedenklich ist es, den Raum über der brenn baren Fl. mit ihren eigenen oder anderen Dämpfen zur Abhaltung der Luft an zufüllen. (Montanistische Rundschau **8**. 409—14. 1/7. Bochum.) Byk.

Patente.

Kl. 6f. Nr. 293809 vom 14/8. 1912. [30/8. 1916].

Henry Rauch, Mount Vernon, V. St. A., *Verfahren zum Entpichen von Fässern mittels eines Luft-Gasgemisches.* Die Luft wird durch ein Gebläse mit einem höheren Druck, als das Gas in seiner Zuleitung besitzt, in das Gas gepreßt und die hierbei entstehende Mischung innerhalb eines Entpichbrenners verbrannt.

Kl. 8i. Nr. 294028 vom 15/10. 1914. [2/9. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh. *Verfahren zur Verhütung des Ausflockens von Kalkseife in Waschbädern.* Den Bädern wird neben der Seife ein in W. l. Kolloid zugesetzt. Als brauchbare Kolloide sind erwähnt Leim, Eiweiß oder seine Abbauprodd., Pflanzenleim, z. B. gewonnen aus Lichen caragheen, Sulfitablauge der Cellulosefabrikation, in welcher der Kalk durch Alkali ersetzt ist.

Kl. 12i. Nr. 293944 vom 4/7. 1913. [31/8. 1916].

Humann & Teisler, Dohna b. Dresden, *Verfahren zur Gewinnung einer Doppelverbindung des Aluminiumfluorids und Fluornatriums aus Kieselfluornatrium und Tonerde*, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herst. eines leicht schmelzbaren Prod. ungefähr 3 Mol. Kieselfluornatrium u. 2 Mol. Tonerde (in Form von Hydrat oder einem anderen geeigneten tonerdehaltigen Material) in der Wärme in Ggw. von W. aufeinander einwirken läßt. Die Rk. findet nach der Gleichung statt:

$$3Na_2SiF_6 + 2Al_2O_3 = 6NaF, 2Al_2F_6 + 3SiO_2.$$

Ist die Entfernung der entstehenden Kieselsäure nicht erforderlich, z. B. für die Verwendung in der keramischen Industrie, so arbeitet man zweckmäßig mit möglichst wenig W., wodurch das Reaktionsprod. bald zu einer festen M. erstarrt.

Kl. 12i. Nr. 294039 vom 22/5. 1913. [9/9. 1916].

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff durch Überleiten von Reduktionsgas und Wasserdampf über erhitztes Eisengut*, dadurch gekennzeichnet, daß das nach dem ersten Anheizen erforderliche periodische Aufheizen des Eisengutes nur durch Luft erfolgt.

Kl. 12k. Nr. 293904 vom 22/11. 1914. [2/9. 1916].

(Die Priorität der schwedischen Anm. vom 26/11. 1913 ist beansprucht.)

Axel Rudolf Lindblad, Ludvika, Schweden, *Verfahren und Einrichtung zur synthetischen Herstellung von Cyanverbindungen oder Stickstoffverbindungen, bei deren Bildung Cyanverbindungen als Zwischenprodukte dienen, in elektrischen Öfen*, wobei geeignete Metallverbb., z. B. Alkaliverbb. oder Verbb. von alkal. Erdmetallen, zusammen mit Kohle in Ggw. von Stickstoff erhitzt werden. Die Durchführung der

Rkk. erfolgt in einem mit einem oder mehreren Schächten oder Speiseöffnungen versehenen elektrischen Ofen von an sich bekannter Bauart, der innen so geformt ist, daß das Beschickungsmaterial an einer oder mehreren Stellen Gelegenheit hat, sich in dem Ofenraum zu verbreiten und dort mit seiner Verbreitungs- oder Böschungsfläche einen größeren oder kleineren Winkel gegen die Lotebene zu bilden, wobei die Elektroden oder ein Teil von ihnen an solchen Stellen mit der Beschickung in Berührung kommen, wo ihre Begrenzungsfläche nach abwärts und auswärts geneigt ist.

Kl. 12o. Nr. 293864 vom 21/5. 1912. [26/8. 1916].

Aktiebolaget Astra Apotekarnes Kemiska Fabriker, Stockholm, *Verfahren zur Darstellung von Kohlenhydratphosphorsäureestern.* Es wurde gefunden, daß die meisten Rassen von Saccharomyces in lebendem, unentwässertem, fortpflanzungsfähigem Zustande zur Darst. der Kohlenhydratphosphorsäureester, bezw. deren Salze verwendet werden können, wenn die Gärwrkg. derselben geschwächt oder gehemmt wird; dies geschieht am geeignetsten durch Zusätze von Protoplasmagiften, bezw. antiseptischen Mitteln, wie Toluol, Thymol, Chloroform, Phenol, Formaldehyd, Fluornatrium o. dgl. Unter diesen Umständen wird die Wrkg. des synthetisierenden Enzymes, der *Phosphatese*, nicht oder nur in geringem Grade geschwächt. Im allgemeinen verwendet man so viel des Giftes, daß die Gärungsgeschwindigkeit auf $^1/_2$—$^1/_5$ des normalen Betrages erniedrigt wird. Bei der so ermöglichten Anwendung von lebender Hefe wird deren Trocknen erspart und zugleich die damit verbundene Schädigung der Phosphatese vermieden. Als Ausgangsmaterial kann jeder durch Hefe vergärbare Zucker verwendet werden; es eignet sich besonders durch Malz verzuckerte Stärke (Maische). — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. des Calciumsalzes des *Kohlenhydratphosphorsäureesters* aus *Rohrzucker*, *Dinatriumphosphat* und *Hefe* von etwa 30% Trockengehalt.

Kl. 12o Nr. 293897 vom 19/7. 1913. [28/8. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 264527; C. **1913.** II. 1262.)

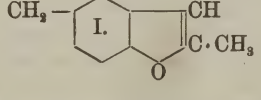
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Arylamiden der 2,3-Oxynaphthoesäure*, darin bestehend, daß man zwecks Darst. nichtnitrierter 2,3-Oxynaphthoesäurearylide die *2,3-Oxynaphthoesäure* mit nichtnitrierten Arylaminen und wasserentziehenden Mitteln in einem indifferenten Suspensions- oder Verdünnungsmittel erhitzt. — *2,3-Oxynaphthoesäureanilid*, lanzettförmige Blättchen (aus Chlorbenzol), F. 243—244°; l. in h. Eg., h. Nitrobenzol; wl. in A., Essigester. — *2,3-Oxynaphthoesäure-o-anisidid*, farblose, verfilzte Nadeln (aus A.), F. 167—168°; in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Hitze l. — *2,3-Oxynaphthoesäure-o-chloranilid*, farblose Nadeln (aus A.), F. 225—226°; l. in h. A., h. Xylol, h. Solventnaphtha und in h. Chlorbenzol; wl. in Essigester. — *2,3-Oxynaphthoesäure-m-chloranilid*, fast farbloses Krystallpulver (aus Chlorbenzol), F. 241—242°; l. in h. Nitrobenzol, h. Chlorbenzol u. in h. Eg. — *2,3-Oxynaphthoesäure-p-chloranilid*, farblose Blättchen (aus o-Dichlorbenzol), F. 258—259°; l. in h. Nitrobenzol, h. Dichlorbenzol und in h. Solventnaphtha. — *2,3-Oxynaphthoesäure-2,5-dichloranilid*, feine, glänzende Nadeln (aus A.), F. 246—247°; l. in h. Xylol, h. Solventnaphtha, h. A. u. in h. Chlorbenzol. — *2,3-Oxynaphthoesäure-o-toluid*, farblose Blättchen (aus Solventnaphtha), F. 195—196°; l. in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Hitze. — *2,3-Oxynaphthoesäure-p-toluid*, farblose Nadeln (aus Solventnaphtha), F. 221—222°; l. in h. Xylol, in h. Eg., in h. Chlorbenzol; wl. in A. und in Tetrachlorkohlenstoff. — *2,3-Oxynaphthoesäure-α-naphthalid*, fast farbloses Krystallpulver (aus Xylol), F. 222—223°; l. in h. Xylol, in h. Eg. und in h. Chlorbenzol; wl. in A. und in Tetrachlorkohlenstoff. — *2,3-Oxynaphthoesäure-*

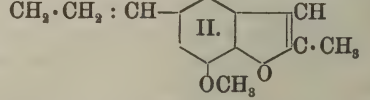
β-naphthalid, glänzende Nädelchen (aus Chlorbenzol, F. 243—244°; l. in h. Eg., i h. Nitrobenzol und in h. Chlorbenzol. — *Di-(2,3-oxynaphthoyl)-2,4-diaminotoluo* feine Nadeln (aus Eg.), F. 261—262°; l. in h. A., in h. Essigester u. in h. Eg. — *2,3-Oxynaphthoesäure-N-äthylanilid*, rhombische Tafeln (aus Essigester), F. 153 bi 154°; in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Hitze l. — *2,3-Oxynaph thoesäure-o-oxyanilid*, farbloses Krystallpulver (aus Solventnaphtha), F. 214—215 (unter Zers.), l. in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Hitze u. in verd Sodalsg. — Die Lsgg. der Verbb. in verd. Natronlauge sind gelb.

Kl. 12o. Nr. 293956 vom 5/2. 1915. [1/9. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 279864; C. **1914.** II. 1213.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. *Verfahren zur Darstellung von α-Methylcumaronen.* Beim Behandeln der α-Halo gen-o-allylphenole mit alkal. Mitteln, wie Natronlauge, Kalilauge, Kaliumcarbonat erhält man α-Methylcumarone: $C_6H_4<^{OH}_{CH_2\cdot CH\cdot Br:CH_2} \rightarrow C_6H_4<^{O-C\cdot CH_3}_{CH}$

α-Brom-o-allylphenol, ein farbloses, nicht unzers. sd. Öl, wird durch Umlagerung des *Phenol-α-bromallyläthers* (Öl, Kp.$_8$ 105°) gewonnen, welcher seinerseits durch Umsetzung von Phenol und α-Bromallylbromid in acetonischer Lsg. bei Ggw. von festem Kaliumcarbonat erhalten werden kann. Das α-Brom-o-allylphenol liefert beim Kochen mit 12%ig. Natronlauge unter Durchleiten von Wasserdampf *α-Methylcumaron.* — Der aus p-Kresol durch Kochen mit Aceton, α-Bromallylbromid und gepulvertem Kaliumcarbonat dargestellte *p-Kresol-α-bromallyläther*, farbloses Öl Kp.$_{15}$ 132—133°, gibt beim Kochen mit Diäthylanilin *o-α-Bromallyl-p-kresol*, $CH_3\cdot C_6H_3<^{OH}_{CH_2\cdot CBr:CH_2}$, ein dickfl. Öl, Kp.$_{15}$ 154°. Dieses liefert beim Kochen mit Alkalilauge *α-3-Dimethylcumaron* (I.), ein farbloses, angenehm riechendes Öl, Kp 220°, D.^{15} 1,0360. — Der aus Eugenol und α-Bromallylbromid dargestellte *Euge*





nol-α-bromallyläther (dickliches, nicht ohne Zers. destillierbares Öl), $CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3<^{O\cdot CH_2\cdot CBr:CH_2}_{OCH_3}$, gibt beim Kochen mit Dimethylanilin und pulverisiertem Kaliumcarbonat über *o-α-Bromallyleugenol*, $CH_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_2(OH)(OCH_3)\cdot CH_2\cdot CBr:CH_2$, das *α-Methyl-1-methoxy-3-propenylcumaron* (II.), farbloser Körper, F. 67°

Kl. 12o. Nr. 293981 vom 18/7. 1914. [31/8. 1916].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Umwandlungsprodukten der ω-Dibrom-p-toluyl-o-benzoesäure.* Man erhält in guter Ausbeute den *Anthrachinon-2-aldehyd*, wenn man *ω-Dibrom-p-toluyl-o-benzoesäure*, darstellbar durch Behandeln von p-Toluyl-o-benzoesäure mit Brom mit Schwefelsäure bei höherer Temp. behandelt. Die ω-Dibrom-p-toluyl-o-benzoesäure wird zunächst zur *p-Aldehydobenzophenon-o'-carbonsäure* der Formel $C_6H_4(CO_2H)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CHO$ verseift; unter dem weiteren Einfluß der Schwefelsäure, und zwar erst bei einer Temp., die wesentlich höher liegt als die Verseifungstemp., erfolgt dann unter Wasserabspaltung die Kondensation zum Anthrachinon-2-aldehyd. — Für die Überführung der ω-Dibrom-p-toluyl-o-benzoesäure in p-Aldehydobenzophenon-o'-carbonsäure genügt auch kurzes Kochen mit verd. wss. Alkalien; die Kondensation der Aldehydosäure zum Anthrachinonaldehyd wird durch wasserent-

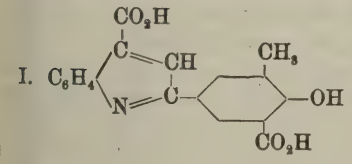
ziehende Agenzien, wie anhydridhaltige Schwefelsäure, Chlorzink oder Phosphorpentoxyd, bewirkt. — Die *p-Aldehydobenzophenon-o'-carbonsäure* krystallisiert aus h. W. oder stark verd. A. in farblosen, krystallwasserhaltigen Nadeln, F. 135°; schm. wasserfrei bei 230°. Mit Phenylhydrazin liefert die S. ein gelbes, bei 192° schm. Phenylhydrazon; ihr Semicarbazon, farblose Krystalle (aus A.), schm. bei 236—237° unter Zers.

Kl. 12o. Nr. 293982 vom 21/8. 1915. [31/8. 1916].

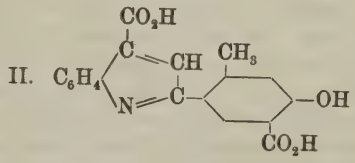
Maria Maxim, Berlin, *Verfahren zur Darstellung der Alkalisalze aromatischer Sulfosäuren aus den entsprechenden Erdalkalisalzen.* Die Umwandlung der Erdalkalisalze geschieht leicht dadurch, daß man die Lsgg. der Erdalkalisalze mit den sogen. Aluminosilicaten, wie sie in den natürlichen und künstlichen *Zeolithen* vorliegen, in Umsetzung bringt. Aus dem Alkalialuminosilicat entsteht Erdalkalialuminosilicat. Letzteres kann leicht durch Behandeln mit Alkalichloridlsg., z. B. Chlornatriumlsg., wieder regeneriert werden. Man kann das Verf. derartig ausführen, daß man die Lsg. der Erdalkalisalze über körnige Alkalialuminosilicate filtriert. Hierdurch wird die sonst notwendige gesonderte Filtration nach der sogen. Sodierung unnötig. Es verbleibt nur die Filtration der gekalkten SS.

Kl. 12p. Nr. 293905 vom 14/1. 1915. [29/8. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 293467; C. **1916**. II. 532.)

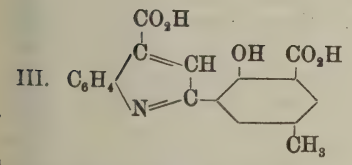
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Oxytolylchinolindicarbonsäuren*, darin bestehend, daß man Aceto-o-, m- oder -p-kresotinsäure mit *Isatinsäure* kondensiert. — Die Acetokresotinsäuren kann man durch Kondensation von Acetylchlorid mit o-, m- oder p-Kresotinsäure mittels Aluminiumchlorid in Ggw. von Schwefelkohlenstoff herstellen; *Aceto-o-kresotinsäure* ($OH : COCH_3 : COOH : CH_3 = 1 : 4 : 2 : 6$) bildet weiße Nadeln, F. 212°; *Aceto-m-kresotinsäure* ($OH : COCH_3 : COOH : CH_3 = 1 : 4 : 2 : 5$) schm. bei 204°, ihr Methylester bei 85°; *Aceto-p-kresotinsäure* ($OH : COCH_3 : COOH : CH_3 = 1 : 6 : 2 : 4$)



I.



II.



III.

schm. bei 139°, ihr Methylester bei 63°. Die aus Aceto-o-kresotinsäure und Isatinsäure dargestellte *Oxytolylchinolindicarbonsäure* (I.) bildet ein gelbliches Pulver, das bei 276° unter Zers. schm. Die aus Aceto-m-kresotinsäure dargestellte *Oxytolylchinolindicarbonsäure* (II.) schm. bei 262° u. die isomere aus Aceto-p-kresotinsäure gewonnene S. III. zers. sich bei 280°.

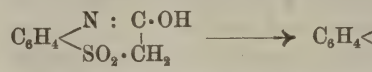
Kl. 12p. Nr. 294016 vom 28/9. 1913. [1/9. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Mononitrocarbazolen*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Carbazol*, N-Alkyl- oder N-Arylcarbazole, bezw. Halogencarbazole in indifferenten, mit W. nicht mischbaren Lösungs- oder Suspensionsmitteln mit Salpetersäure behandelt. Hierbei finden Nebenrkk. durch die oxydierende und kondensierende Wrkg. der Salpetersäure nicht statt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von

3-Nitrocarbazol, F. 206°, von *Nitro-N-methylcarbazol*, F. 160—161° (aus *N-Methylcarbazol*), von *Nitro-N-phenylcarbagol*, hellgelbe Krystalle, F. 130—132° (aus *N-Phenylcarbazol*), von *3,6-Dichlornitrocarbazol*, F. 219—222° (aus *3,6-Dichlorcarbazol*), u. von *Nitro-N-äthylcarbazol*, F. 119—120° (aus *N-Äthylcarbazol*).

Kl. 12p. Nr. 294084 vom 27/1. 1916. [9/9. 1916].

Max Claaß, Danzig-Langfuhr, *Verfahren zur Darstellung von Sulfurylindoxyl.* Beim Erhitzen mit wss. Ammoniak unter Druck auf höhere Temp. geht *Sulfazon* unter Abspaltung von Ameisensäure in *Sulfurylindoxyl* über:



Sulfurylindoxyl bildet farblose Krystalle, F. 86°; Kp. 336°; ll. in Aceton, Eg., Bzl., Chlf. und A., wl. in Ä. und in h. W.; in SS. unl. Die Verb. gibt mit *Isatin* und dessen Derivaten Küpenfarbstoffe.

Kl. 12q. Nr. 293842 vom 15/10. 1912. [25/8. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 285572; frühere Zus.-Patt. 286667 und 286668;
C. **1915**. II. 771.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Bismethylaminotetraminoarsenobenzols*, dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von p-Dimethylanilinarsenoxyd andere Arsenderivate des Dimethylanilins, die bei der Oxydation p-Dimethylanilinarsinsäure liefern, oder die p-Dimethylanilinarsinsäure selbst mit Salpetersäure behandelt und die erhaltene *Dinitromethylnitraminophenyl-p-arsinsäure* mit Schwermetallen, bezw. mit Schwermetallsalzen in saurer Lsg. reduziert. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Nitrierung von *p-Dimethylanilinarsenchlorür* und von *p-Dimethylanilinarsinsäure*.

Kl. 12q. Nr. 293866 vom 16/5. 1913. [26/8. 1916].

Deutsch-koloniale Gerb- & Farbstoff-Gesellschaft m. b. H., Karlsruhe *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Salicylsäure oder deren Kernhomologen und Formaldehyd*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf *Salicylsäure o-, m-* oder *p-Kresotinsäure* unter Kühlung *Formaldehyd* in Ggw. einer nicht wesentlich mehr als das 2—4-fache des Gewichts der anzuwendenden Phenolcarbonsäure betragenden Menge konz. H_2SO_4 einwirken läßt. Die Prodd. haben gerbende Eigenschaften; sie sind ll. in Alkalien und in schwacher Essigsäure u. werden aus ihren Lsgg. durch starke Essigsäure und Mineralsäuren als weiße Körper gefällt. Eisenchlorid erzeugt violettrote Ndd.; Diazoverbb. geben gelbe bis braune Farbstoffe. Die Kondensationsprodd. aus der o- und m-Kresotinsäure sind stark leimfällend, während das Kondensationsprod. aus der p-Kresotinsäure die Eigenschaft in wesentlich geringerem Maße zeigt.

Kl. 18a. Nr. 293908 vom 22/2. 1914. [29/8. 1916].

Axel Estelle, Hagen i. W., *Verfahren zur Verarbeitung von im wesentlichen aus Schwefelverbindungen des Eisens bestehenden sulfidischen Erzen und Hüttenprodukten, insbesondere auf ihren Eisen- und Schwefelgehalt.* Es wird zunächst das Rohgut mit einer verd., nicht oxydierenden Mineralsäure, vorzugsweise Salzsäure ausgelaugt, wobei das Eisen als Ferroverb. gel. wird, und der Schwefel als Schwefelwasserstoff entweicht, während im Rohgut vorhandene Begleitmetalle als Schwefelverbb. mit etwaigen unl. Resten der Gangart in dem Auslaugungsapp. zurück bleiben. Die durch das Auslaugen gewonnene, möglichst neutrale Ferrosalzlsg wird mit unl. Anoden elektrolysiert, wobei ein Teil des Metalles als fast reines

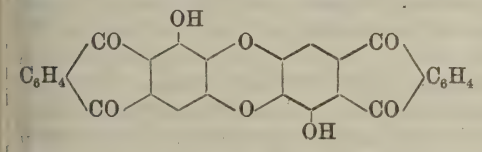
Elektrolyteisen ausfällt, während die übrige Menge in ein Ferrisalz verwandelt wird. Die so entstandene Ferrisalzlsg. wird mit dem beim Auslaugen entwickelten Schwefelwasserstoff zusammengeführt, wobei der Schwefel des letzteren ausgefällt, und das in der Lsg. enthaltene Ferrisalz unter B. von S. zu Ferrosalz reduziert wird, welche Lsg. von neuem zum Auslaugen des Rohgutes benutzt wird.

Kl. 21c. Nr. 293880 vom 11/4. 1913. [2/9. 1916].

Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg, *Verfahren zum leitenden Verbinden von Metall mit Kohle oder anderen nichtmetallischen kohlehaltigen Massen.* Es wird ein Kitt verwendet, der hauptsächlich aus einer oxydischen Kupferverb. besteht, die mit einem Bindemittel plastisch gemacht ist. Die durch den Kitt vereinigten Teile werden bis zur Reduktion der oxydischen Kupferverb. erhitzt.

Kl. 22b. Nr. 293660 vom 6/5. 1914. [18/8. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonylendioxyden.* Man gelangt zu Dianthrachinonylendioxyden, wenn man *o-Nitrooxyanthrachinone* mit alkal. Kondensationsmitteln auf höhere Tempp. erhitzt. Die Rk. verläuft derart, daß 2 Mol des o-Nitrooxyanthrachinons unter Abspaltung von 2 Mol. salpetriger S. zusammentreten. — *1,2-Dioxy-3-nitroanthrachinon* (β-Nitroalizarin) gibt beim Erhitzen mit Natriumcarbonat auf 250—260° die Verb. nebenstehender Formel; gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol); in organ. Lösungsmitteln swl. mit gelber Farbe, in konz. Schwefelsäure mit orangebrauner Farbe. Das Natriumsalz ist braunviolett, in W. fast unl. Das Prod. färbt Baumwolle aus brauner Küpe in braunen Tönen, die durch verd. SS. gelb werden. — *1-Nitro-2-oxyanthrachinon* liefert beim Erhitzen mit Natriumcarbonat auf 300—310° den Farbstoff des Pat. 257832 (C. **1913**. I. 1375).



Kl. 22b. Nr. 293741 vom 27/7. 1912. [21/8. 1916].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung von grünen beizenziehenden Farbstoffen*, darin bestehend, daß sulfonierte *Rhodolfarbstoffe*, wie sie beispielsweise nach dem Verf. gemäß Pat. 244652 (C. **1912**. I. 1066) durch Kondensation von in der Aminogruppe substituierten *Amino-m-benzoylbenzoesäuren* mit Pyrogallolmono- oder -disulfosäure entstehen, mit rauchender Schwefelsäure, deren Anhydridgehalt mindestens genügt, um das gesamte bei der Umsetzung sich bildende W. zu binden, mit Schwefelsäurechlorhydrin oder mit einem anderen geeigneten, wasserentziehenden Mittel behandelt werden. Die erhaltenen Farbstoffe sind, soweit sie nicht Sulfogruppen andernorts wie im Pyrogallolkern enthalten, basischer Natur, in Form ihrer Salze in W. ll. und können aus den wss. Lsgg. durch Alkalien ausgefällt werden. Die im Pyrogallolkern vorhandene Sulfogruppe scheint abgespalten zu werden. Von besonderem Wert sind die Prodd. für den Baumwolldruck.

Kl. 22b. Nr. 293970 vom 28/12. 1913. [31/8. 1916].

R. Wedekind & Co. m. b. H., Uerdingen, *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*, dadurch gekennzeichnet, daß man *1-Chlor-2-oxyanthrachinon*, bezw. *anthrachinon-2-sulfosaure Salze*, bezw. den aus 1-Chlor-2-oxyanthrachinon erhältlichen gelben Küpenfarbstoff der Patentschrift 257832 (C. **1913**. I. 1375) mit Schwefelalkalien trocken auf Tempp. oberhalb 220° erhitzt

und gegebenenfalls die so entstandenen wasser-, schwefelalkali- und alkaliunl. Prodd. mit Chlor, bezw. chlorentwickelnden Mitteln nachbehandelt. Die Prodd. zeichnen sich durch ihre Echtheitseigenschaften, auch die Chlorechtheit, aus.

Kl. 22b. Nr. 293971 vom 3/6. 1914. [1/9. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 287590; C. **1915**. II. 863.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von chlorechten, chlorhaltigen, blauen Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe.* Es wird das *N-Dihydroanthrachinonazin* anstatt mit Thionylchlorid mit Sulfurylchlorid mit oder ohne Zusatz indifferenter Verdünnungsmittel unter Druck erhitzt, und zwar bei solchen Tempp., daß eine B. von hochhalogenierten, nicht mehr verküpbaren Anthrachinonazinen vermieden wird. Vorteilhaft steigert man die Temp. nicht über 170°. Man erhält so je nach der Menge des angewandten Sulfurylchlorids verschieden hochchlorierte Dihydroanthrachinonazine, welche eine ausgezeichnete Chlorechtheit besitzen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von Prodd. der Zus. eines *Dichlordihydroanthrachinonazins* und eines *Trichlordihydroanthrachinonazins*, $C_{28}H_{11}N_2Cl_3$.

Kl. 22d. Nr. 293578 vom 25/12. 1913. [26/8. 1916].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von gelben Schwefelfarbstoffen*, darin bestehend, daß man N-Alkyl-, N-Aralkyl- oder N-Acidylcarbazole mit Schwefel, zweckmäßig in Ggw. von Benzidin oder ähnlich wirkenden Verbb., auf höhere Tempp. erhitzt. Die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch Reinheit des Farbtons u. gute Chlorechtheit aus. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *N-Äthylcarbazol*, von *N-Acetylcarbazol*, von *N-Benzylcarbazol* u. von *Di-N-äthylcarbazylmethan* (aus Äthylcarbazol und Formaldehyd in Eg.-Lsg. in Ggw. von Mineralsäuren).

Kl. 22d. Nr. 293993 vom 14/12. 1912. [4/9. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 291894; früheres Zus.-Pat. 293608; C. **1916**. II. 441.)

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung gelber bis gelbbrauner schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe.* An Stelle der gemäß dem Hauptpatent benutzten Acetylverbb. der Amino- und Nitroamino-(N)-alkylcarbazole u. deren Halogenderivate werden die freien Amino- u. Nitroamino-(N)-alkylcarbazole, bezw. die Halogenderivate dieser Körper mit Schwefel, zweckmäßig in Ggw. von Benzidin, Tolidin oder ähnlich wirkenden Verbb., auf höhere Tempp. erhitzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Amino-(N)-äthylcarbazol* und von *Aminotrichlor-(N)-äthylcarbazol* (erhalten durch erschöpfende Chlorierung u. nachfolgende Reduktion von *Nitro-(N)-äthylcarbazol*).

Kl. 22i. Nr. 293762 vom 3/3. 1914. [21/8. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 293188; C. **1916**. II. 360.)

Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Berlin, *Verfahren zur Reinigung leim-, bezw. gelatinegebender Körper*, dadurch gekennzeichnet, daß man diese in W. suspendiert oder damit anfeuchtet und zwischen Diaphragmen der Einw. des elektrischen Stromes aussetzt. Man kann z. B. *Ossein*, das Ausgangsmaterial für *Gelatine*, von den aus der Mazeration noch anhaftenden Mengen von SS. und Salzen befreien, ebenso gekalktes Ossein von den letzten Spuren des bei der Verkochung schädlichen Kalkes. Dasselbe gilt für Haut- oder Lederabfälle und sonstiges leimgebendes Material. Das Verf. kann auch bei erhöhter Temp. durchgeführt werden, um das leimgebende Material in *Leim*, bezw. Gelatine zu verwandeln.

Kl. 26c. Nr. 293961 vom 21/10. 1913. [7/9. 1916].

Gustav Crawford Maag und **Emil Schill**, New York City, V. St. A., *Verfahren zur Abscheidung von leicht siedenden Kohlenwasserstoffen der Methanreihe aus Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere von Pentan.* Das Gasgemisch wird unter Vermeidung einer Kondensation u. unter Beseitigung der Kompressionswärme durch Einspritzen einer schwerflüchtigen Fl. komprimiert u. unter Aufrechterhaltung des Enddruckes so weit abgekühlt, daß das Pentan verflüssigt wird.

Kl. 30i. Nr. 293559 vom 25/2. 1915. [24/8. 1916].

Albert Scholtz, Hamburg, *Verfahren zur Beseitigung lästiger Dämpfe nach erfolgter Raumdesinfektion mittels Formaldehyds oder mittels Salforkose*, dadurch gekennzeichnet, daß in den Räumen Gemische von Ammoniak u. Menthon, bezw. menthonhaltigen äth. Ölen, namentlich entmentholisiertem japanischen Pfefferminzöl, verdampft werden.

Kl. 32a. Nr. 293963 vom 15/3. 1914. [30/8. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 290606; C. **1916**. I. 647.)

Emil Podszus, Neu-Kölln, *Verfahren zum gasdichten Einschmelzen von Drähten aus Molybdän und Molybdänlegierungen in Quarzglas oder ähnlich schwer schmelzende Gläser.* Es wird der verglasbaren M. eine geringe Menge Alkali oder Erdalkali zugesetzt.

Kl. 32b. Nr. 293964 vom 16/11. 1913. [31/8. 1916].

Emil Podszus, Neu-Kölln, *Verfahren zum gasdichten Einschmelzen von Metallkörpern, besonders Drähten, in schwer schmelzbare Gläser, besonders Quarzglas.* Das schwer schmelzbare Glas wird mit dem Metall durch einen Glaszwischenkörper von einerseits dem Metall, andererseits dem schwer schmelzbaren Glase möglichst angenäherter Wärmeausdehnung und entsprechend abgestufter Zus. verbunden.

Kl. 38h. Nr. 293890 vom 22/4. 1915. [28/8. 1916].

Grubenholzimprägnierung G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Konservierung von Holz*, dadurch gekennzeichnet, daß wss. Lsgg. von holzkonservierenden Salzen (z. B. Phenolate, Naphtholate, Alkalifluoride, Schwermetallsalze) oder feuerfestmachenden Salzen (z. B. Ammonium- u. Magnesiumverbb.) und *Trioxymethylen* in gebräuchlicher Weise in das Holz eingeführt werden.

Kl. 40a. Nr. 293917 vom 28/1. 1915. [5/9. 1916].

Noak Victor Hybinette, Kristiania, *Verfahren zum Raffinieren von bleihaltigem Kupferstein*, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausscheidung des Bleies aus dem Stein mittels metallischen Kupfers in einem schmelzflüssigen Bade, bezw. einer Reihe von solchen Bädern erfolgt, worin der Stein im Gegenstrom zu dem eingeführten metallischen Kupfer geführt wird.

Kl. 40a. Nr. 293967 vom 2/5. 1914. [31/8. 1916].
(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 27/10. 1913 ist beansprucht.)

The Metals Research Company, New York, V. St. A., *Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus kupferhaltigen Stoffen durch Auslaugen dieser Stoffe mit Schwefelsäure zur Bildung einer Kupfersulfatlösung und Ausfällen des Kupfers aus der Lösung durch Erhitzen unter Druck in Gegenwart von schwefliger Säure.* Es wird die in der Lsg. enthaltene freie Schwefelsäure nach dem Auslaugen und vor dem Ausfällen neutralisiert.

Kl. 42i. Nr. 293668 vom 26/5. 1915. [23/8. 1916].

Ströhlein & Co., G. m. b. H., Düsseldorf, *Apparat zum Beobachten chemischer Prozesse und zur Feststellung der Temperatur glühender Körper*, gekennzeichnet durch ein Rohrstück, an dessen einem Ende eine zum Schmelzen des Prüfkörpers dienende Vorrichtung, z. B. elektrischer Ofen, luftdicht angesetzt werden kann und dessen anderes Ende durch eine Linse verschlossen ist, während seitlich ein Ansatz zum Ableiten der Verbrennungsgase angebracht ist. Der Apparat eignet sich besonders für Kohlenstoffbestimmungen im Stahl und Eisen zum Beobachten der Verbrennung des Probegutes, wobei der Kohlenstoff zu Kohlensäure verbrennt.

Kl. 45l. Nr. 294017 vom 25/3. 1914. [1/9. 1916].

Chemische Fabriken Kurt Albert und **Ludwig Berend**, Amöneburg bei Biebrich a/Rh., *Verfahren zur Behebung der Bodenmüdigkeit und Erhöhung der Ernteertragsfähigkeit von Ackerböden.* Die Böden werden mit einer wss. Emulsion baktericid wirkender Stoffe, wie Toluol, Schwefelkohlenstoff, Teeröle und Phenole, in Sulfitzellstoffablauge, gegebenenfalls unter Zusatz von Nährsalzen oder anderen, zur Förderung des Pflanzenwachstums dienenden Stoffen behandelt.

Kl. 78d. Nr. 293998 vom 24/3. 1914. [1/9. 1916].

E. Wedekind, Straßburg i/Elsaß, und **Geka-Werke Offenbach Gottlieb Krebs** G. m. b. H., Offenbach a. M., *Verfahren zur Herstellung von rauch- und geruchlosen, spektralreinen Blitzlichtpulvern von hoher Abbrennungsgeschwindigkeit.* Die fein verteilten Metalle von seltenen Erden, wie Zirkonium, Thorium, Titan liefern, durch Beimengung bestimmter Mengen der zugehörigen Nitrate, bezw. Perchlorate ein spektralreines Blitzpulver, das absolut geruch- und rauchlos ist u. mit derartiger Geschwindigkeit verbrennt, daß auch sehr schnelle Bewegungen auf der photographischen Platte scharf abgebildet werden.

Kl. 79c. Nr. 293780 vom 29/5. 1914. [23/8. 1916].

Karl Müller, Eberswalde, *Verfahren zum Entgiften des Tabakrauches von Zigarren, Zigaretten o. dgl.* Zum Tränken der Filter für den Tabakrauch wird eine Eisenchloridlsg. verwendet, in der Magnesia aufgelöst ist.

Kl. 79c. Nr. 293921 vom 10/1. 1915. [29/8. 1916].

Wilhelm Kraus, Charlottenburg, *Verfahren zur Verminderung des Nicotingehaltes des Tabaks.* Es wird der *Tabak* im Vakuum der aufeinanderfolgenden Behandlung mit einer etwa 1%ig. Lsg. von salpetersaurem Calcium in gesättigtem Kalkwasser und einer 0,5%ig. Formaldehydlsg. unterworfen und dann getrocknet.

Kl. 80b. Nr. 293716 vom 25/6. 1914. [19/8. 1916].

(Die Priorität der österreichischen Anm. vom 19/12. 1913 ist beansprucht.)

Erste Fabrik künstlicher Mühlsteine und Mühlenbauanstalt in Sandau, Kommandit-Gesellschaft E. J. Heller, Sandau, Böhmen, *Künstlicher Mühlstein.* Die Mahlfläche besteht aus mittels bekannter Bindemittel, wie Magnesia, Zement o. dgl., abgebundenem kornförmigem Porzellanmaterial.

Kl. 80b. Nr. 293825 vom 26/9. 1915. [26/8. 1916].

Johannes Mühlen, Wiesbaden, *Verfahren zur Aufbereitung von Ätzkalk* in der Weise, daß demselben in einem Arbeitsgang das bei der Trockenlöschung sich bildende reine, pulverförmige Kalkhydrat als ungemahlenes, erstes Fertigprod. entzogen und die Restmasse nach Anreicherung mit frischem Ätzkalk in inniger

Mischung mit demselben zu löschfähigem Sackkalk als zweites Fertigprod. fein vermahlen wird.

Kl. 80b. Nr. 293871 vom 1/9. 1914. [26/8. 1916].

Wilhelm Reiner, Berlin-Tempelhof, *Verfahren zur Herstellung von Lederbitumen.* Es wird Lederbitumen hergestellt, indem Ledermehl oder Leder in Pulverform z. B. in geeigneten Rührvorrichtungen mit künstlichem oder natürlichem Bitumen in der Wärme gemischt und der dadurch erhaltene Klinker gelagert und vermahlen wird.

Kl. 80b. Nr. 294021 vom 5/6. 1914. [1/9. 1916].

Alfred Krieger, Ickern, Westf., *Verfahren zur Herstellung von feuerfesten Steinen.* Es wird Dolomit mit Quarz oder Magnesiasilicaten in solchen Mengenverhältnissen gebrannt, daß der Kalk des Dolomits durch die Kieselsäure des Quarzes oder Silicates gebunden wird und die Magnesia in freier Form vorhanden ist.

Kl. 80b. Nr. 294045 vom 29/7. 1914. [2/9. 1916].

Arthur Studer, Neuchâtel, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels für Teerschotterdecken*, dadurch gekennzeichnet, daß Mastix, Asphaltstein und Bitumen zusammen gemischt und erwärmt werden und eine dieser Mischung etwa gleiche Gewichtsmenge Teer für sich bis zur Freigabe der leichten Öle und des Benzols erwärmt und dann in den Brei gegossen wird.

Kl. 89d. Nr. 293783 vom 20/8. 1912. [28/8. 1916].

Eudo Monti, Turin, *Verfahren zum Konzentrieren von Lösungen, insbesondere von zuckerhaltigen Pflanzensäften*, durch Ausfrierenlassen, systematische Verdrängung der zwischen den Eiskrystallen gelagerten l. Stoffe und darauf folgende Verdampfung bei niedriger Temp. Man läßt den vorgekühlten Saft auf rotierenden Flächen gefrieren, entfernt das lockere Eis durch Schaber von den Flächen und verdrängt aus dem so erhaltenen Schnee die eingeschlossenen l. Stoffe systematisch, worauf dann die Lsg. in dünner Schicht durch Verdampfung im Vakuum in einer Vorrichtung konzentriert wird, die mit warmem W. geheizt wird, das aus dem Motor oder Kondensator der Kühlmaschine stammt, während die Kondensation der Dämpfe durch Anwendung von Kühlwasser bewirkt wird, das durch das aus derselben oder aus einer anderen Lsg. während der ersten Periode der Konzentrierung ausgeschiedene Eis filtriert wurde.

Bibliographie.

Dorssen, S. van, en **Ruyven, B. H. van**, Quantitatieve Analyses. Gewichts- en maatanalytische bepalingen. Deventer 1915. gr. 8. VII u. 61 SS. m. Schreibpapier durchschossen. kart. Mark 5.

Gmelin-Kraut, Handbuch der Anorganischen Chemie. 7., umgearbeitete Auflage, herausgegeben von **C. Friedheim u. F. Peters.** (6 Bände.) Heidelberg 1916. gr. 8. — Lieferung 195—198: SS. I—LXXVIII u. 833—992 (v. Bd. V. Abteilung 3). Subskriptionspreis für jede Liefg. Mark 1,30. Einzelpreis Mark 3. Band V. Abteil. 3 (Platin), jetzt vollständig, 1070 SS. Mark 40.

Holleman, A. F., Leerboek der Chemie. Deel I: Anorganische Chemie. 5. druk. Groningen 1915. 8. VIII u. 616 SS. m. 81 Figuren. Leinenband. Mark 16.

Jacobj, K., Weitere Beiträge zur Verwertung der Flechten. Tübingen 1916. gr. 8. 31 SS. Mark 0,60.

Ergänzung zu den 1915 erschienenen Schriften des Verfassers: Die Flechten Deutschlands u. Österreichs als Nähr- u. Futtermittel. 16 SS. Mark 0,30. — Die in Deutschland vorhandenen Lager von Renntierflechte. 13 SS. Mark 0,30.

Kayser, H, Lehrbuch der Physik für Studierende. 5. Auflage. Stuttgart 1916. gr. 8. XII u. 554 SS. m. 349 Figuren. Mark 13,40.

Kremann, R., Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische. Beitrag zur Theorie der konzentrierten Systeme. Stuttgart 1916. (Aus der Herzschen Sammlung Chem. u. Chem.-techn. Vorträge.) gr. 8. VI u. 266 SS. m. 80 Figuren. Mark 9.

Le Bas, G., Molecular Volumes of liquid Chemical Compounds; from the point of view of Kopp. New York 1916. 8. XII and 275 pg. with diagrams. cloth.

Löwenhardt, E., Leitfaden für die chemischen Schülerübungen. Zur praktischen Einführung in die Chemie. 3. Auflage. Leipzig 1916. 8. m. 12 Figuren. Mark 1,60.

Möller, H. F., Über eine neue Mikrowage und über Mikroelektroanalyse. Freiburg 1914. 8. 38 SS. m. Figuren.

Pfitzner, J., Beiträge zur Lage der chemischen, insbesondere der Farbstoffindustrie in den Vereinigten Staaten von Amerika. Jena 1916. gr. 8. VI u. 86 SS. Mark 1,60.

Pictet, R., Evolution des procédés concernant la réparation de l'Air atmosphérique en ses éléments l'Oxygène et l'Azote; étude critique et historique. Genève 1914. 8. 287 pg. av. 1 portrait et 2 planches.

Rittman, W. F., and **Whitaker, M. C.**, Bibliography of the Chemistry of Gas Manufacture. Washington 1916. 8. 29 pg.

Röhmann, J., Physiologisch-chemische Methoden nebst einer Anleitung zur qualitativen anorganischen Analyse. 3., erweiterte Auflage. Berlin 1916. gr. 8. VIII u. 137 SS. m. 44 Figuren. Mark 5,80.

Rüdisüle, A., Nachweis, Bestimmung und Trennung der Chemischen Elemente. (9 Bände.) Bd. IV: Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium, Beryllium, Eisen, Titan, Silicium. Bern 1916. gr. 8. XLVIII u. 761 SS. m. 48 Figuren. Mark 30,60.

Band I—III. 1914—1915. 583, 643 u. 810 SS. m. 144 Fig. Mark 78,20.

Tornquist, A., Die Bedeutung der Mineral-Lagerstätten der Balkanhalbinsel und der Türkei für Mitteleuropa. Graz 1916. gr. 8. 32 SS. Mark 1.

Treadwell, F. P., and **Hall, W. T.**, Analytical Chemistry. Volume II: Quantitative Analysis. 4. edition. New York 1916. 8. XI and 926 pg. with figures. cloth.

Treadwell, W. D., Elektroanalytische Methoden. Berlin 1915. gr. 8. XI u. 233 SS. m. 31 Figuren. Mark 7,20.

Weber, R. H., und **Gans, R**, Repertorium der Physik. (2 Bände.) Bd. I: Mechanik u. Wärme. (2 Teile.) Tl. 2: Capillarität, Wärme, Wärmeleitung, kinetische Gastheorie u. statistische Mechanik, bearbeitet von **R. H. Weber** u. **P. Hertz**. Leipzig 1916. 8. XIV u. 613 SS. m. 72 Figuren. Mark 11.

Bd. I, jetzt vollständig in 2 Teilen, 1915—1916. 456 u. 627 SS. m. 198 Fig. Mark 19.

Schluß der Redaktion: den 18. September 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band II. Nr. 16/17. 18. Oktober.

Apparate.

Erich Hesse, *Ein behelfsmäßiger, flammenloser, versendbarer Brutschrank für den Feldgebrauch.* Der App. besteht im wesentlichen aus einem doppelwandigen Blechtopf, der zur Aufnahme der Kulturen, bezw. des Untersuchungsmaterials dient, und der mit gut isolierenden Stoffen (Papier und Filz) bekleidet ist. Die Füllung der Hohlwand erfolgt mit W. von 50°. Nach einer Stunde hat sich die Temp. im Innern auf 41° eingestellt und ist nach 12 Stunden auf 32° abgefallen. Der App. ist hauptsächlich zur Versendung empfindlicher Untersuchungsstoffe im Felde gedacht. Bei zweimaliger Füllung innerhalb 24 Stunden kann er auch als Brutschrank benutzt werden. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 979—80. 10/8.) Borinski.

Ferd. Vict. Kallab, *Synthetischer Farbenkreis.* (Vortrag im Bezirksverein Frankfurt des Vereins deutscher Chemiker am 15/4. 1916.) Der App. (DRGM. 641254) wird an Hand einiger Abbildungen nach Einrichtung und Handhabung beschrieben. Die Schlußfolgerungen, die sich aus der Synthese des Farbenkreises ergeben, werden erörtert. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 323—24. 15/8. [14/6.] Offenbach a. M.) Rühle.

Theodor Paul, *Quarzglasapparate für bakteriologische Arbeiten und zur Herstellung steriler Arzeneien, insbesondere zum Gebrauch im Felde.* Der sehr hochliegende Schmelzpunkt und der geringe Ausdehnungskoeffizient des Quarzglases machen dieses zur Herst. von Geräten, welche hohe Tempp. oder schroffe Temperaturwechsel auszuhalten haben, sehr geeignet. Infolge der genannten Eigenschaften vermögen Geräte aus Quarzglas solche aus Platin in vielen Beziehungen zu ersetzen. In der bakteriologischen und chemotherapeutischen Praxis bieten Pipetten und Meßkölbchen aus Quarzglas den Vorteil, daß sie sich in noch feuchtem Zustande durch Erhitzen in freier Flamme sterilisieren lassen. Von verd. Lauge wird Quarzglas bei Zimmertemp. nur wenig angegriffen. Jedoch wird von einer dauernden Aufbewahrung u. vom Erhitzen solcher Lsgg. in Quarzglasgefäßen abgeraten. Zur Bereitung von frisch dest. u. möglichst reinem W., wie es z. B. für Salvarsanlsgg. erforderlich ist, hat die Firma W. C. Heraeus einen kleinen Wasserdestillationsapp. gebaut, der in seinen wesentlichsten Teilen aus Quarzglas besteht. Die Anordnung des App. wird beschrieben. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1260—61. 29/8. München. Pharmaz. Inst. u. Lab. f. angew. Chem. an d. Univ.) Borinski.

F. Wohack, *Standgefäß mit Vorrichtung zum selbsttätigen Abmessen kleiner Flüssigkeitsmengen.* Es ist ein gewöhnliches Standfläschchen, dessen Hals an einer Stelle der Innenfläche eine kleine Rinne enthält und an der dieser entgegengesetzten Stelle des oberen Randes einen schnabelförmigen Ausguß. In den Hals ist ein Glasstopfen eingeschliffen, der seitlich eine Aushöhlung trägt, die genau so viel ccm faßt, als man abmessen will. Einrichtung u. Handhabung des Fläschchens werden

an 2 Abbildungen erläutert. Zu beziehen von H. Gareis, Wien IX. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **19**. 382. Juli. Görz. K. K. landw.-chem. Vers.-Stat.) Rühle.

Fülleborn, *Ein Kühler zur Beförderung von Wasserproben im Felde.* Der App. besteht aus einem mit Kork und Filz ausgelegten Holzkasten, in welchem sich ein Thermophorglasgefäß zur Aufnahme eines Blecheinsatzes befindet. In diesem ist ein Reagensgestell für die Wasserproben untergebracht. An der Außenseite des Blecheinsatzes befinden sich Gummipuffer, zwischen ihnen liegt ein Gefrierring aus starkem Filz. Zur Kühlung dient entweder Chloräthylspray oder flüssige CO_2, womit der vorher mit W. angefeuchtete Filzring gefroren wird. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1070. 18/7.) Borinski.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Theodore W. Richards und **Gorham W. Harris**, *Weitere Untersuchung des schwimmenden Gleichgewichts.* (Vgl. Richards, Shipley, Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1; C. **1914**. I. 1015.) Die für genaue Unterss. über *schwimmende Gleichgewichte* nötigen Vorsichtsmaßregeln werden im einzelnen erörtert. Die Benutzung von mit Paraffin überzogenen Flaschen zur Aufbewahrung von Normallsgg. kann empfohlen werden, da die Löslichkeit des *Paraffins* in W. außerordentlich gering ist. In W. gel. Luft (bei 20°) beeinflußt die D. des W. um weniger als 0,0000002. Es wurden unter Berücksichtigung aller möglichen Fehlerquellen Konzentrations-temperatur-Kurven mit Schwimmern aus verschiedenen Glassorten in verd. Lsgg. von *Salzsäure* untersucht. Derartige Kurven können zur Analyse der Salzsäure mittels gleichartiger Schwimmer und eines Normalthermometers oder zur Eichung eines unkalibrierten Thermometers benutzt werden. Wegen der beinahe identischen Ausdehnungskoeffizienten sehr verd. Lsgg. kann der Anfang einer solchen Kurve auch für viele andere Lsgg. als Salzsäure verwendet werden; er stellt eine Kurve dar, welche annähernd die D. jeder verd. Lsg. mit der Temp. des schwimmenden Gleichgewichts verbindet. Es lassen sich so also D.D. thermometrisch bestimmen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1000—11. Mai. Cambridge. Mass. Harvard Univ. Wolcott Gibbs Memorial Lab.) Bugge.

Theodore W. Richards, *Vorschlag zur Fassung der Phasenlehre.* Für das Verständnis der Phasenregel macht der Begriff „Komponente“ einige Schwierigkeiten. Vf. schlägt daher vor, den Begriff „chemisches Individuum“ (oder „Konstituenten“) einzuführen, der definiert ist als eine unzersetzte chemische Substanz, die nötig ist, um das betreffende System zu konstruieren; die Zahl der „Individuen“, die nötig ist, um der Phasenregel zu genügen, ist die geringste Anzahl solcher zur Konstruierung des Systems erforderlichen Individuen. Die Phasenregel kann dann ausgedrückt werden durch die Gleichung: $F = (n_i + n_E) - (n_\Phi + n_r)$, worin $F =$ die Zahl der Freiheitsgrade in einem bestimmten Fall ist, n_i die Zahl der wie oben definierten Individuen, n_E die Zahl der physikalischen Äußerungen der Energie bei der betreffenden Rk., n_Φ die Zahl der Phasen und n_r die Zahl der unabhängigen Einschränkungen oder festgelegten Bedingungen bedeutet, welche durch die vorliegenden Verhältnisse bestimmt, aber nicht in die Definition der Individuen eingeschlossen sind. Jede Größe ist natürlich eine kleine ganze Zahl. Auf diese Weise werden die charakteristischen Größen n_i und n_E, welche die Änderungsmöglichkeit erhöhen, scharf getrennt von den Größen n_Φ u. n_r, welche die Änderungsmöglichkeiten zu vermindern suchen. Für den Fall, daß nur mechanische und thermische Energie in Betracht kommen, nimmt die Phasenregel die

Form an: $F = (n_i + 2) - (n_\Phi + n_r^2)$. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 983—89. Mai. [29/10.] 1015. Cambridge. Mass. HARVARD Univ. WOLCOTT GIBBS Memorial Lab.)
BUGGE.

C. W. Oseen, *Über die Extinktion des Lichtes. II.* (Vgl. S. 366.) Der früher aufgefundene Widerspruch beruht, wie Vf. nachträglich erkannt hat, nicht auf der MAXWELL-LORENTZschen Elektrodynamik, sondern auf einem Fehler in der PLANCKschen Theorie der Dispersion des Lichtes. PLANCK hat zwar das Dämpfungsglied eines Resonators richtig berechnet; aber die auf den Resonator wirkende Kraft hat nicht den von ihm angegebenen Betrag, sondern enthält noch ein jenes Dämpfungsglied gerade aufhebendes Glied. Damit fällt auch die eine der vom Vf. in früheren Arbeiten unterschiedenen Arten von Extinktion weg. (Physikal. Ztschr. **17**. 341—43. 1/8. [Juni]. Upsala.)
BYK.

A. Quartaroli, *Magnetische Suszeptibilität der Salze in organischen Lösungsmitteln. Über die Faktoren, die die Suszeptibilität der Lösungen bestimmen.* (Vgl. Gazz. chim. ital. **45**. II. 406; C. **1916**. I. 636.) Die Unters. hat zum Zweck, den Einfluß des Dissoziationsgrades auf die Suszeptibilität von Lsgg. und die daraus folgende Berechnung von Magnetonenzahlen für Lsgg. festzustellen. Zunächst wurden einige Beststt. des indifferenten Punktes ausgeführt, d. h. derjenigen Konzentration, für welche die Lsg. infolge der gegenseitigen Kompensation von Lsg. und Lösungsmittel gerade magnetisch inaktiv ist. Das benutzte Feld betrug dabei 30000 Gauß. Dies geschah für $FeCl_3$ in verschiedenen Lösungsmitteln (W., Methyl-, Äthyl-, Isobutyl-, Isoamyl-, Allylalkohol, Aceton, Ameisensäure, Essigsäure, Methyl-, Äthylacetat, Ä., Pyridin); für Mangan-, Kobalt- und Nickelchlorid in W., Methyl-, Äthylalkohol u. Aceton. Bemerkenswert ist die hohe Suszeptibilität von $FeCl_3$ in Ä. trotz der geringen Dissoziation in diesem Lösungsmittel. In einer zweiten Versuchsreihe wurde nach der Methode von QUINCKE die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Konzentration bestimmt. Obgleich schon von anderer Seite Beststt. vorliegen, wiederholte Vf. auch für die reinen Lösungsmittel (es handelt sich dabei um die schon genannten) die Best. der Suszeptibilität, um einen unmittelbaren Vergleich zwischen Lösungsmittel u. gel. Substanz zu haben. Außer den einheitlichen Lösungsmitteln wurde noch ein Gemisch von W. mit organischen Fll. untersucht, um hier den Einfluß kleiner Feuchtigkeitsmengen abzuschätzen. Das Verhalten ist hier ein additives, so daß kleine Mengen W. keinen wesentlichen Einfluß auf das Resultat in organischen Fll. auszuüben vermögen.

Der Einfluß der Feldstärke auf die Suszeptibilität ist bei den untersuchten Lsgg. deutlich nachzuweisen und beträgt im Gebiet zwischen 6000 u. 32000 Gauß etwa $^1/_{40}$—$^1/_{20}$ des Wertes der Suszeptibilitätskonstante des W. Der Einfluß der wachsenden Verd. stellt sich in den meisten Fällen zunächst als eine Zunahme der Suszeptibilität dar, worauf die Werte für ein kleines Konzentrationsintervall konstant werden, um bei weiterer Verd. wieder abzunehmen. Eine bestimmte Grenze für die Abnahme scheint nicht vorhanden zu sein. Das erwähnte Maximum findet sich bei den nichtwss. Lsgg. im allgemeinen in einer Gegend geringerer Konzentration als bei den wss. Lsgg. Vf. berechnet die entsprechenden Magnetonenzahlen für $FeCl_3$ in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln bei Konzentrationen, die annähernd dem Punkte magnetischer Inaktivität entsprechen, ebenso für $MnCl_2$, $CoCl_2$, $Co(NO_3)_2$ u. $NiCl_2$. Die Zahlen sind zu ungenau, um über ihre Ganzzahligkeit ein bestimmtes Urteil fällen zu können. Aber auch abgesehen hiervon ist die Berechnung von Magnetonenzahlen aus Suszeptibilitäten von Lsgg. bedenklich, weil selbst in den verdünntesten, für derartige Unterss. in Betracht kommenden Lsgg. die Dissoziation noch lange keine vollständige ist, so daß die Suszeptibilität

von einem im allgemeinen seiner Zus. nach nicht genügend bekannten Gemisch von Substanzen mit verschiedener Magnetonenzahl abhängt. Die Annahme, daß der undissoziierte u. der dissoziierte Bestandteil die gleiche Magnetonenzahl besitzt, würde andererseits mit anderweitigen Beobachtungen nicht stimmen. Zur Erklärung des eigentümlichen Verhaltens der Suszeptibilität bei der Verd. und in verschiedenen Lösungsmitteln zieht Vf. außer der spezifischen Suszeptibilität der einzelnen Komponenten der dissoziierten Lsg. einen neuen Gesichtspunkt heran. Er weist nämlich darauf hin, daß, wie in einer Fl. suspendierte grobe Teilchen mit einer von der Umgebung abweichenden Suszeptibilität in einem inhomogenen Magnetfeld an Stellen anderer Kraftliniendichte sich verschieben, so auch ähnliche Erscheinungen bei gel. Molekülen zu erwarten sein werden. Diese Verschiebungen werden allerdings infolge des vergleichsweise ungeheuren Reibungswiderstandes so langsam vor sich gehen, daß Konzentrationsänderungen als ihre Folge im Magnetfeld analytisch nicht nachzuweisen sind. Doch nehmen die Moleküle Teile des Lösungsmittels infolge der Reibung mit sich, was eine Verschiebung der Fl. im ganzen zur Folge hat. Bei der angewandten Methode zur Best. der Suszeptibilitäten verändert dies den Wert der ermittelten Konstante. Das Maß der Gleitung der gel. Teilchen an denen des Lösungsmittels hängt von der Anlagerung der Teilchen des letzteren, also in wss. Lsgg. von dem Grade der Hydratation ab. Da dieser mit der Verd. sich verändert, so werden die Einflüsse des hervorgehobenen Umstandes auf die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Konzentration verständlich. (Gazz. chim. ital. **46**. I. 371—403. 18/6. [6/1.] Pisa. Lab. d. Chimica del R. Istituto Tecnico.) Byk.

F. E. Bartell und **C. D. Hocker**, *Die Osmose einiger Elektrolytlösungen mit Porzellanmembranen und die Beziehung zwischen Osmose und Membranpotential.* (Vgl. folgendes Ref.) Die Versuchsanordnung war die in einer früheren Arbeit beschriebene (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 646; C. **1914**. I. 2027); es wurden Zellen aus Porzellan angewendet, dessen größte Poren einen Durchmesser von etwa 0,2 μ besaßen. Untersucht wurde die *Osmose* von Lsgg. folgender Substanzen: Nitrate von ein-, zwei- und mehrwertigen Kationen (Konzentration: 0,0005 molar bis molar); 0,1 molare Lsgg. verschiedener *Kaliumsalze*; Salzsäure und *Natriumhydroxyd* (Konzentration: 0,001—0,2 molar); 0,1 molare Lsgg. von verschiedenen Nitraten, wenn die Membranen in S. und Alkali von verschiedener Konzentration tauchten. Es ergab sich, daß die Osmose dieser Elektrolyte sich mit der Konzentration in verschiedener Weise ändert: manche geben positive Effekte, die mit zunehmender Konzentration des Elektrolyts kontinuierlich zunehmen, andere geben positive Effekte bei niedrigen Konzentrationen und negative bei höheren Konzentrationen, wobei die positive Osmose mit zunehmender Konzentration des Elektrolyten kontinuierlich abnimmt. Bei manchen Elektrolyten existiert eine Konzentration, welche ein Maximum der positiven Osmose gibt, während höhere oder niedrigere Konzentrationen geringere positive Effekte zeigen; bei anderen Elektrolyten ist eine Konzentration vorhanden, welche die größte negative (oder geringste positive) Osmose gibt, während alle höheren oder niedrigeren Konzentrationen Effekte zeigen, welche mehr positiv sind. Alle untersuchten *Nitrate* mit Ausnahme des *Aluminium-* und *Thoriumnitrats* geben bei einer gewissen Konzentration einen Effekt, der praktisch gleich Null ist. Diese Konzentration ist bei *Kalium-* und *Ammoniumnitrat* molar, bei *Natriumnitrat* 0,1 molar, bei *Lithiumnitrat* 0,05 molar, bei *Bariumnitrat* 0,02 molar; bei *Zink-*, *Mangan-* und *Magnesiumnitrat* liegen die Konzentrationswerte zwischen 0,02 und 0,01 molar. Bei allen einbasischen Salzen, die untersucht wurden, war die positive Osmose um so größer, je größer der Betrag der Diffusion des Salzes durch die Zellenmembran war. Dieser Diffusions-

betrag steht immer in nahem Zusammenhange mit der Größe des Zellenpotentials. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1036—50. Mai. [28/2.] Ann Arbor. Mich. Univ. of Michigan. Departm. of Chemistry.) BUGGE.

F. E. Bartell und **C. D. Hocker**, *Die Beziehung zwischen der Osmose von Elektrolytlösungen und Membranpotentialen.* Theoretisches. (Vgl. vorsteh. Ref.) In W. eingetauchtes Porzellan trägt eine negative Ladung; die unmittelbar anliegende Wasserschicht trägt die entsprechende positive Ladung. Das Vorzeichen der Ladung der Membran in Elektrolytlsgg. wird durch selektive Adsorption von Ionen beeinflußt, wobei auch andere Ionen als H und OH in Betracht kommen. Kationen, für welche Porzellan ein ausgesprochenes Adsorptionsvermögen zeigt, können die Größe der negativen Ladung der in W. eingetauchten Membran herabsetzen oder ihr elektrisches Vorzeichen sogar umkehren. Die in dem vorstehenden Referat beschriebenen osmotischen Erscheinungen lassen sich zum größten Teil erklären, wenn man außerdem folgende Annahmen macht: Die abnorme *Osmose* ist in erster Linie auf eine elektrische Wrkg. zurückzuführen und der Elektroosmose analog. Sie wird dadurch hervorgerufen, daß unter der Wirkung einer Potentialdifferenz eine geladene Fl. längs der Capillarröhren der Membran vorbeigeführt wird. Die als treibende Kraft wirkende Potentialdifferenz beruht zunächst auf einer Kontaktelektrisierung, deren Größe von einer Differenz zwischen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in der Membran abhängt. Sie kann aber auch durch andere Faktoren (z. B. Adsorption) verändert werden. Die Osmose steht im Zusammenhang mit der Diffusion, denn anscheinend wird die Polarisation der Membran in hohem Grade durch Diffusion der Ionen bestimmt. Der Betrag der Osmose kann durch die relativen Volumina von W. und Salzlsg. auf beiden Seiten der Membran beeinflußt werden, insofern als dieser Faktor auf die Diffusion des Salzes durch die Membran einen Einfluß ausübt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1029—36. Mai. [28/2.] Ann Arbor. Mich. Univ. of Michigan. Departm. of Chemistry.) BUGGE.

M. v. Smoluchowski, *Theoretische Bemerkungen über die Viscosität der Kolloide.* Nach EINSTEIN (Ann. d. Physik [4] **34**. 591) soll sich die Viscosität einer eigentlichen Emulsion aus der Viscosität des Lösungsmittels und aus dem relativen Volumgehalt der dispersen Phase bestimmen lassen, ohne Rücksicht auf den Dispersitätsgrad, vorausgesetzt, daß die Lsg. eine verd. sei, und daß die als starr vorausgesetzten Teilchen Kugelgestalt besitzen. Die experimentelle Prüfung dieser Theorie und ihre Gültigkeitsgrenzen werden besprochen. Daß die Zähigkeit die Viscosität beeinflußt, steht nicht in Widerspruch zur Theorie von EINSTEIN, da hierbei zwar keine Änderung des Gesamtvolumens der dispersen Phase, wohl aber eine Gestaltsänderung der Teilchen eintritt, sofern zwei starr verbundene Kugeln keine Kugel mehr darstellen. Der Einfluß von Elektrolyten auf die Viscosität läßt sich möglicherweise aus der HELMHOLTZschen Doppelschichttheorie der Elektroosmose herleiten. (Kolloid-Zeitschrift **18**. 190—95. Mai.) BYK.

Albert Reichard, *Adsorptionserscheinungen bei der Kalkfällung aus einem Carbonatwasser.* (Kolloid-Zeitschrift **18**. 195—201. — C. **1915**. II. 561.) BYK.

C. Fischer, *Über die Darstellung von elektrischen Kraftfeldern mit Gipskrystallen.* Ein Querschnitt der Leiterteile der zu untersuchenden Vorrichtung wird mit Stanniol auf eine Glasplatte aufgeklebt. Werden die Leiterteile teils geladen, teils zur Erde abgeleitet, so ordnet sich beim Klopfen der Platte aufgestreutes, grobes *Gips*pulver wie Eisenpulver im magnetischen Kraftfelde. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **29**. 204—5. Juli. Berlin.) FRANZ.

Max B. Weinstein, *Über die innere Reibung der Gase. I. Der innere Reibungskoeffizient.* Vf. hat bereits früher in seiner Thermodynamik (Bd. I, Abschn. 32 und 41) auf Grund bekannter Darstst. der Entropie eine Gleichung für den Koeffizienten der inneren Reibung der Gase abgeleitet, die sich von allen sonst gegebenen Formeln auch dadurch unterscheidet, daß außer den Zustandsgrößen (Druck, Temp., D.) auch das Molekulargewicht u. auf dem Umwege über das Verhältnis der spezifischen Wärmen ebenfalls die Atomzahl Berücksichtigung findet. Vf. prüft die Theorie jetzt an der Erfahrung. Den größten Teil der Arbeit bilden Zahlenrechnungen. Die Theorie beruht auf der klassischen Mechanik ohne Anwendung von Quantentheorie. Bei der Anwendung der Formeln ergeben sich vier verschiedene Auffassungen je nach der Größe, die man als ganze lebendige Kraft der Atom- und Molekularbewegung ansieht. Bzgl. der Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten der Dämpfe und Gase von der Temp. kann eine einfache Formel mit nur zwei Konstanten für alle Fälle passend nicht aufgestellt werden; jedoch gestattet die Theorie, eine Reihe solcher Formeln anzusetzen, aus denen von Fall zu Fall die geeignetste herauszusuchen ist. Vf. tut dies für diejenigen Stoffe, für welche eine ausreichende Anzahl von Beobachtungen vorliegt. Nach der Theorie des Vfs. wächst die Reibung mit steigendem Druck, wenn auch sehr langsam. Die Potenz des Druckes, mit der sie steigt, soll für zweiatomige Gase 0,1, für dreiatomige 0,15, für solche von sehr hoher Atomzahl 0,33 sein. Dieser langsame Anstieg entspricht der Erfahrung u. hat sogar zu der einfachsten Auffassung geführt, daß die Reibung der Gase vom Druck überhaupt unabhängig sei. Falls die Abhängigkeit der spezifischen Wärme vom Druck in Rücksicht gezogen werden muß, treten kompliziertere Verhältnisse ein. Bzgl. der Abhängigkeit der Reibungskoeffizienten vom Mol.-Gew. u. der Atomzahl hat O. E. MEYER gezeigt, daß er für gleiche Atomzahl eine periodische Funktion des Mol.-Gew. ist. Die Theorie des Vfs. läßt diese empirische Gesetzmäßigkeit zu, ohne daß sie indes im einzelnen zu ihrer ausdrücklichen Bestätigung dienen könnte. (Ann. d. Physik [4] **50**. 601 bis 654. 8/8. [22/5.].) BYK.

A. Schidlof und **A. Targonski**, *Über die Brownsche Bewegung elektrischgeladener Teilchen in Gasen.* Ein zusammenfassender Bericht über die Unterss. der Vff.; vgl. TARGONSKI, S. 119. — Die Resultate von H. FLETCHER (Phys. Rev. **33**. 81 [1911] u. Physikal. Ztschr. **16**. 316; C. **1915**. II. 1169) u. C. F. EYRING, Phys. Rev. **5**. 412 [1915]) werden durch die Beobachtungen der Vff. bestätigt. Die elementare Ladung der Gasionen ist der der elektrochemischen gleich. Dies folgt nicht nur aus Messungen an kugelförmigen Tropfen, sondern auch aus jenen, die an nichtkugelförmigen Metallpartikeln ausgeführt worden sind. Auch die Beobachtungen von KONSTANTINOWSKI (vgl. Physikal. Ztschr. **16**. 369 und S. 299) beweisen dies. Die Prüfung der Verteilung der bei einer großen Anzahl von Einzelbeobachtungen gemessenen Schwankungen der Falldauer erlaubt, Fehlerquellen zu erkennen, von denen einige bei kugelförmigen Partikeln, andere bei genügender Intensität der BROWNschen Bewegung belanglos werden. Der Berechnung der theoretischen Verteilung und der absoluten Werte wurden Formeln zugrunde gelegt, die die aus den von SCHRÖDINGER (Physikal. Ztschr. **16**. 289) und v. SMOLUCHOWSKI (Physikal. Ztschr. **16**. 369) aufgestellten Beziehungen abgeleitet worden sind. Die quantitative Bestätigung des theoretischen Verteilungsgesetzes darf somit als Bestätigung dieser Theorie aufgefaßt werden. (Physikal. Ztschr. **17**. 376 bis 388. 15/8. [3/7.] Genf. Univ. Phys. Inst.) BUGGE.

Helene Eichler, *Der Einfluß der Gase auf den lichtelektrischen Effekt.* Entwickelt man auf der Unterseite eines dünnen Pt-, Pd- oder Fe-Bleches elektro-

lytischen Wasserstoff oder Sauerstoff, so nimmt die lichtelektrische Empfindlichkeit des Bleches stark zu. Das Wachsen der lichtelektrischen Empfindlichkeit ist unbegrenzt. Sobald die Elektrolyse unterbrochen wird, fällt die lichtelektrische Empfindlichkeit schnell auf den ursprünglichen Wert, den das ausgeglühte und noch nicht mit Gasen behandelte Blech zeigte. Hieraus folgt, daß die durch Behandeln mit nascierenden Gasen hervorgerufene Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit nicht auf die B. einer Legierung zurückgeführt werden darf. Durch Verss. wird nachgewiesen, daß die Zunahme der Empfindlichkeit nicht daher rührt, daß die Gase durch Poren des Metalles dringen u. nun zwischen Metall u. Sonde durch Stoß ionisiert werden. Bei der Absorption von Gasen findet keine Ionisation statt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **16**. 10—32. Juni. 60—68. August. Münster i. W. Physikal. Inst. d. Univ.) Byk.

Stefan Mayer und **Karl Przibram**, *Über die Verfärbung von Salzen durch Becquerelstrahlen und verwandte Erscheinungen.* Vff. wollen durch Unters. reiner einfacher Verbb. die Aufstellung allgemeiner Regeln und Beziehungen anbahnen. Zunächst wurden besonders Alkali- und Erdalkalisalze in dünnwandige Glasröhren eingeschmolzen aus unmittelbarer Nähe mit 1 g Ra mehrere Tage bis Wochen bestrahlt. Im umgekehrten Verhältnis zur Raschheit der Färbung steht im allgemeinen die Dauerhaftigkeit der Farbe bei der Belichtung mit Tageslicht. Borate. Es wurde $NaBO_2$ hellgrauviolett, NaB_5O_8 bräunlich, $K_2B_4O_7$ hellsapphirblau, $Na_2B_4O_7$ tiefviolett, KB_5O_8 sehr hellgelblich (schwach). Borax verfärbte sich nicht, die Borsäureperle trübt sich farblos. Schon eine Erhitzung in der Platindrahtschlinge hat zuweilen eine lebhafte Blaufärbung zur Folge, die bei der Bestrahlung in Gelb übergeht, daher wurde die Schmelzung auf Magnesiastäbchen bewirkt. — Carbonate. Es wird $Li_2C_2O_5$ braun bis gelbbraun, KCO_3 blaugrün, Na_2CO_3 violett bis blau, Rb_2CO_3 gelbgrünlich. — Haloide. KCl u. NaCl zeigten, daß die „färbende Kraft" des K größer als die des Na zu sein scheint. — Doppelspat wurde durch 2 g Ra in 14 Tagen citronengelb, Gips rosa, weißer Flußspat violett. Eine ausführliche Tabelle über die Verfärbungen siehe im Original. Auffällig ist, daß die Färbung der Borate einen deutlichen Parallelismus zu den Farben der von Svedberg hergestellten Alkali- und Erdalkalimetallsolen zeigt, die Verfärbung scheint danach nicht von Verunreinigungen herzurühren. Bei den Verbb. des K herrschen die blauen, des Na die violetten, des Rb die blauen und grünen Farbtöne vor, doch beeinflußt auch der metalloide Teil die Farbe. — Thermoluminescenz. Farbe derselben bei den Boraten von Li (rotorange), Na (grün), K (blaugrün), Rb (grünblau), Be (orangegelb), Mg (intensiv rubinrot), Ca (erst gelb, dann weiß), Sr (erst gelb, dann grün), Ba (grün), Mn (intensiv gelb), Cr (gelb), Ni (gelbrosa), Sn (blau), Zn und Zr (weißlich); Silicaten: Na (grün), K (schwach), NaCl (schwach grün). Der gelb gewordene Doppelspat zeigt ein langes, noch nach 8 Tagen merkliches Nachleuchten (lachsfarben). Es scheint, als nehme im allgemeinen die Wellenlänge des Thermoluminescenzlichtes mit wachsendem Atomgewicht des Metalles ab, und vielleicht ist eine ähnliche Gesetzmäßigkeit auch für das von den verfärbten Boraten absorbierte Licht zu erkennen. — Andere Strahlennoten. α-Strahlen. Eine aus Borax gegossene Platte erhielt in $^1/_2$ Jahre auf der einem stark aktiven Poloniumblech zugekehrten Seite einen schwachen Oberflächenschimmer. Kathodenstrahlen: Bei Borax und $K_2B_4O_7$ war die Kathodolumineszenz blau, Steinsalz wurde gelb, Sylvin in 2—3 Min. violett, grüner Flußspat erst blaß, dann violett u. violettrosa, Kunzit rosa bis orange, aber nicht grün. Geschmolzener Quarz leuchtet himmelblau, Sapphir intensiv purpurrot, Amethyst und Rauchtopas schwach rosa, Aquamarin gar nicht. Kanalstrahlen: Borax u. NaCl luminescieren orange, Flußspat bläulich, Kunzit rosaorange, ohne daß eine Färbung zu beobachten wäre. Sapphir und

Kaliumborat reagieren nicht. Röntgenstrahlen färben Glas außerhalb der Röhre braun oder violett, durch β-Strahlen gebräuntes Glas wird nicht merklich verändert, Borax nach 2 Stdn. violett, Kunzit erst schmutziggrün, dann gelb. Aus der Gesamtheit ihrer Verss. ziehen Vff. den Schluß, daß die mehrfach geäußerte Ansicht, die Verfärbung durch β- u. andere Strahlen beruhe auf der Ausscheidung kolloidaler Metalle, eine neue Stütze erhalte. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **123**. 653—63; N. Jahrb. f. Mineral. **1916**. I. 277—79. 29/7. Ref. Bauer.) Etzold.

L. Flamm und **R. Schumann**, *Die Geschwindigkeitsabnahme der α-Strahlen in Materie.* Für die Beziehung zwischen der auf die Anfangsgeschwindigkeit bezogenen, durch Absorption reduzierten Geschwindigkeit der α-Strahlen u. der ihr entsprechenden herabgesetzten Reichweite ist eine Anzahl Formeln aufgestellt worden, die Vff. an dem vorliegenden Versuchsmaterial diskutieren. (Ann. d. Physik [4] **50**. 655—99. 8/8. [18/5.] Astronom.-geodät. Observatorium u. Physikal. Lab. d. K. K. Techn. Hochschule in Wien.) Byk.

Jaroslav Vránek, *Spektrophotometrische Messungen an Metallfadenlampen.* Die neuen hochkerzigen Metallfadenlampen vereinigen hohe Lichtstärke mit großer Konstanz, und es ist daher lohnend, ihre spektrale Beschaffenheit zu ermitteln. Untersucht wurden die Osram-Azoprojektionslampen der Deutschen Auergesellschaft (Berlin). Die Messungen der spektralen Helligkeitsverteilung wurden mit dem König-Martensschen Spektrophotometer gemacht. Was den Reichtum an violetten Strahlen betrifft, so stehen die untersuchten Lampen den Bogenlampen nicht allzusehr nach, während sie sie an Konstanz weit übertreffen. Die Nernstlampe tritt in bezug auf Strahlenreichtum im kurzwelligen Gebiet ganz in den Hintergrund. Es wurde ermittelt, wie sich infolge der Metallbeschläge an der inneren Glaswand die spektrale Helligkeitsverteilung der Glühbirnen verändert. Die mit N_2 gefüllten Birnen zeigen geringere zeitliche Helligkeitsveränderung, weil hier die B. des Beschlages durch die N_2-Füllung hintangehalten wird. Einige photometrische Messungen wurden auch mit dem Waner-Pyrometer ausgeführt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **16**. 1—9. Juni. [22/3.] Brünn. Physik.-chem. Inst. d. böhm. Techn. Hochschule.) Byk.

K. W. Meißner, *Untersuchungen und Wellenlängenbestimmungen im roten und infraroten Spektralbezirk.* Die Unterss. wurden in der Absicht unternommen, für diesen Spektralbezirk geeignetere Normalen zu schaffen, als das Fe sie bietet. Als infrarotempfindliche Platten dienten mit Cyanin und Dicyanin sensibilisierte, für deren Herst. ein besonderes Verf. ausgearbeitet wurde, das hauptsächlich auf der Beschleunigung des Trockenprozesses begründet ist. Als Normalen dienten dem Vf. zunächst diejenigen des Fe. Am genauesten wurde das *Cs*-Spektrum untersucht. Hier wurde besonders die Struktur der Linien der sogen. Bergmannschen Serie festgestellt. Von anderen Elementen (*Fe*, *Na*, *K*, *Rb*, *Al*, *Ca*, *Ag*, *Cu*, *Cr*, *Ur*, *S*, O_3) wurden nur einzelne ultrarote Linien gemessen. (Ann. d. Physik [4] **50**. 713—28. 8/8. [Mai]. Zürich u. Physikal. Inst. d. Univ. Tübingen.) Byk.

Horace Lester, *Die Änderung von Thermionenströmen mit dem Potential.* Thermionenströme erreichen in den Anfangsstadien, bevor der stationäre Zustand eingetreten ist, nur schwierig den Sättigungszustand. Weiter tritt bei plötzlicher Erhöhung des angelegten Potentials ein anfängliches Hinausgehen der Stromstärke über ihren Wert im stationären Zustand ein, ein „Überschießen" des Stromes. Vf. erklärt diese Erscheinung durch ionisierte Oberflächenschichten. (Philos. Magazine [6] **31**. 549—59. Juni [Juli]. Palmer Princeton Lab. Princeton.) Byk.

H. Kionka, *Über anorganische Katalysatoren.* Vf. hat eine große Reihe anorganischer Verbb. auf ihre Wrkg. auf die Guajacharzrk. hin untersucht. Sämtliche Schwermetallionen sind stark wirksam; auch scheint den Carbonationen und den Halogenionen eine katalytische Wrkg. zuzukommen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **18**. 188—202. 4/7. Jena. Pharmak. Inst. d. Univ.) RONA.

E. Mannheimer, *Die Habersche Synthese des Ammoniaks als Schulversuch.* Zur Demonstration der HABERschen NH_3-Synthese ist das auch schon von HABER benutzte, gepulverte Cereisen als Katalysator recht geeignet. Die Ausbeuten sind, da der Vers. ohne Anwendung von Druck ausgeführt wird, nur sehr gering. Leitet man reinen N über Cerhydrid, das im H-Strom erhalten wurde, so entsteht NH_3 auch ohne H, wie auch schon benutzter Katalysator mit reinem H NH_3 gibt. Frische Cer-Eisenlegierung wird aber beim Überleiten von N fast ganz unwirksam. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **29**. 205—8. Juli. Mainz.) FRANZ.

Anorganische Chemie.

C. Scott Garrett, *Die infrarote und ultraviolette Absorption von Schwefeldioxyd und ihre Beziehung zu den infraroten Spektren von Sauerstoff und Schwefelwasserstoff.* Der App. bestand aus einer mit Quarzplatten gedeckten Glaszelle, die mit einem Reservoir von trockenem SO_2 u. einem Hg-Manometer in Verb. stand. Als Lichtquelle diente ein kondensiertes Funkenspektrum zwischen Ni-Elektroden, und das Absorptionsvermögen wurde photographisch mittels eines Quarzspektrographen und eines HILGERschen Photometers mit rotierendem Sektor bestimmt. Zwischen den Zentren der Bandengruppen bestehen Reihen von konstanter Schwingungsdifferenz. Das gesamte Absorptionsgebiet zerfällt in drei Teile, einen weniger brechbaren Teil, in dem die durchschnittliche Differenz zwischen den Schwingungszahlen der Zentren aufeinanderfolgender Banden 22,4 ist, eine Region im äußersten Ultraviolett mit der Differenz 35 und eine dritte Region, in der außer Kombinationen dieser beiden Differenzen noch eine dritte Differenz 12 auftritt. Die gesamten Einzelmessungen zeigen deutlich, daß das gesamte Absorptionsgebiet aus zwei hauptsächlichen Gruppen von Banden besteht; das Zentrum der einen liegt bei $\lambda = 2960$ Angström, dasjenige der anderen unterhalb $\lambda = 2107$, über welche Wellenlänge der benutzte Spektrograph experimentell hinauszugehen nicht gestattet. Nach einer von BALY (Philos. Magazine [6] **30**. 510) gegebenen Theorie soll die der Wellenlänge $\lambda = 2960$ entsprechende Schwingungszahl 3378 ein genaues Multiplum einer fundamentalen Bande in der kurzwelligen ultraroten Spektralregion sein. In der Tat trifft dies sehr genau für die ultrarote Hauptbande der Schwingungszahl 135,1 zu. Ebenso lassen sich nach BALY die konstanten Differenzen im Ultraviolett aus der ultraroten Absorption bestimmen. Die einzelnen Konstanten lassen sich auf die einzelnen Atome (S u. O) beziehen, u. es ergibt sich, daß das S-Atom in erster Linie für die zweite, mehr nach Ultraviolett hinaus liegende zweite ultraviolette Absorptionsbande des SO_2 verantwortlich ist, während die erste Absorptionsbande auf das O-Atom zurückgeführt wird. (Philos. Magazine [6] **31**. 505—11. Juni.) BYK.

E. C. C. Baly und **C. S. Garrett**, *Das ultraviolette Absorptionssystem von Schwefeldioxyd.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. führt die Berechnung des ultravioletten Absorptionsspektrums aus den Fundamentalkonstanten, die sich aus dem ultraroten Spektrum ergeben, genauer ins einzelne durch. Aus dem ultravioletten Gebiet selbst bedarf er hierzu nur einer einzigen Schwingungszahl. Er wird so zu der Serienformel geführt:

$33751{,}6 + p \cdot 223{,}225 + n \cdot 2{,}73$, wo $p = -7, -6, \ldots 0 \ldots +12, +13$, und $n = -44, -43, \ldots 0 \ldots +36, +37$ ist. Für die Prüfung der Formel wird außer auf die vorangehende Arbeit vor allem auf eine mit größerer Dispersion ausgeführte Unters. von LOWATER bezug genommen. (Philos. Magazine [6] **31**. 512—20. Juni. Univ. Liverpool.) BYK.

Zenghelis, *Über die Synthese des Ammoniaks.* Vf. versuchte eine Synthese des *Ammoniaks* bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temp. aus atomarem N u. H (im Entstehungszustande oder durch Okklusion des H durch Metalle) zu erzielen. Die Vereinigung von N u. H durch Überleiten des Gemisches von N u. H über feinverteiltes Pt oder Pd ergab selbst bei Rotglut nur negative Resultate. Einleiten von N u. H in ein Rohr mit auf 90° erhitztem W. und einem Metall als Katalysator führte zur B. von NH_3, zumal bei Ansäuerung des W. Besonders wirksam erwiesen sich, wie aus der im Original einzusehenden tabellarischen Zusammenstellung der Ausbeute zu ersehen ist, kolloidales Ag (nach CAREA LEA) und kolloidales Pd (nach PAAL). Beim Durchleiten eines Stickstoffstromes durch ein Rohr, das 10 ccm 2-n. H_2SO_4 und 3 g Zinkpulver (Temp. 90°) enthielt, bildeten sich nach 90 Min. 3,6 ccm $^1/_{100}$-n. Ammoniak. Wird die Schwefelsäure durch KOH ersetzt, so wird keine Spur NH_3 gebildet. Zinn mit konz. HCl gibt unter gleichen Bedingungen nur sehr geringe Spuren NH_3. Wird der H durch Elektrolyse von n. H_2SO_4 gebildet, so entstehen nach 90 Min. langem Einleiten von N durch NESSLERS Reagens nachweisbare Spuren von NH_3. — Beim Einleiten eines Wasserstoffstromes in eine Lsg., die auf 10 ccm W. 1,32 g Chlorammonium und 1,72 g Natriumnitrit enthielt, wurden nach $4^1/_2$ Stdn. 26 ccm $^1/_{100}$-n. Ammoniak erzeugt (Temp. anfangs 65°, allmählich gesteigert bis 80°). — Bessere Ergebnisse wurden erhalten, wenn der Wasserstoff, der in die nascierende Stickstoff liefernde Lsg. eingeleitet wurde, in Ggw. eines Metallkatalysators zur Einw. kam. Es entstanden z. B. mit kolloidalem Pd nach 820 Min. bei 70—99° 2060 ccm $^1/_{100}$-n. NH_3, mit kolloidalem Pt nach 660 Min. bei 70—99° 1755 ccm $^1/_{100}$-n. NH_3 usw. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 914—16. [13/6.].) BUGGE.

Erich Tiede, *Ein Nachtrag zur Frage des aktiven Stickstoffs* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2283; C. **1914**. II. 859). Vf. weist darauf hin, daß STRUTT (C. **1915**. I. 1249) nunmehr die das Nachleuchten betreffenden Angaben des Vfs. bestätigt und durch neue Experimente stützt. Er macht u. a. quantitative Angaben über die O-Menge, die notwendig ist, um eine Maximalintensität des Nachleuchtens zu erzielen. Er führt auch den Nachweis, daß außer O noch eine ganze Anzahl anderer Stoffe befähigt sind, das Nachleuchten und die B. der chemisch aktiven Modifikation im N hervorzurufen. Auch Hg gehört zu den das Nachleuchten stark anregenden Körpern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1741—42. 22/7. [8/7.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) SCHÖNFELD.

Erich Tiede, *Die Zersetzung der Alkali- und Erdalkaliazide im Hochvakuum zur Reindarstellung von Stickstoff* (vgl. vorst. Ref.). Vf. hat die Zersetzungsverhältnisse der Alkali- und Erdalkaliazide näher untersucht. Die Zers. wurde in einem 10 mm weiten Röhrchen aus Jenaer Glas, das mit einer Hg-Gaedepumpe verbunden war, vorgenommen. Die früher gemachte Beobachtung, daß, nachdem der Zerfall des Azids bei einer bestimmten Temp. begonnen hat, dann die weitere Zers. bei einer wesentlich niedrigeren Temp. erfolgt, wurde bei den Erdalkaliaziden bestätigt. In der nachstehenden Tabelle ist als eigentliche Zerfallstemp. diejenige angeführt, bei der eine ruhige gleichmäßige N-Entw. stattfindet. Die Alkalimetalle scheiden sich in silberweißen, beim Na etwas gelblichen Spiegeln ab. Die Erd-

alkalimetalle bleiben zunächst als schwärzliches Pulver am Boden des Rohres zurück, bei andauernder Erhitzung destillieren sie als Spiegel an die Wandungen. Die als schwarzes Pulver zurückbleibenden Erdalkalimetalle flammten beim langsamen Einströmen von Luft auf, ohne die schwarze Färbung zu verlieren, u. bald darauf machte sich ein starker NH_3-Geruch bemerkbar. An der Luft erhitzt, gingen die Substanzen unter erneuter Feuerscheinung in weißes Oxyd über. Offenbar tritt zunächst Nitridbildung ein. Der Zerfall verlief bei vorsichtiger Temperatursteigerung ruhig und gefahrlos. Bei keinem der Azide konnte in 3 Stdn. eine Zers. bei Zimmertemp. festgestellt werden. Einzelne Präparate entwickelten, nachdem sie bis zur Temp. der beginnenden Zers. erhitzt waren, bereits von 50° an N. Der entwickelte N ist in allen Fällen außerordentlich rein.

Azide von	Temp. der beginnenden Zers.	Temp. der gleichmäßigen N-Entw.
Na	ca. 330°	ca. 280°
K	„ 320° (F. 350°)	„ 360°
Rb	„ 260° (F. 300°)	„ 310°
Cs	„ 290° (F. 320°)	„ 350°
Ca	„ 110°	„ 100°
Sr	„ 140°	„ 110°
Ba	„ 160°	„ 120°

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1742—45. 22/7. [8/7.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) SCHÖNF.

Erich Tiede, *Reindarstellung von Magnesiumsulfid und seine Phosphorescenz. I.* In Übereinstimmung mit REICHEL fand Vf., daß man nach dem Verf. von MOURLOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 180) kein MgS herstellen kann. Nach dem Verf. von REICHEL (Journ. f. prakt. Ch. [2] **12**. 55) wurde grobkörniges Mg im trockenen H-Strom zur Rotglut erhitzt u. darauf mit dem H S-Dämpfe darübergeleitet. Die Vereinigung fand unter glänzender Lichterscheinung statt. Das Reaktionsprod. war teilweise geschmolzen u. roch nach H_2S; frei von Mg konnte das Prod. nicht erhalten werden. Anwendung von H_2S an Stelle von S und vorherige Mischung des Mg mit S führte zu weniger guten Resultaten, da die Hauptmenge des S abdestillierte, bevor das Mg in Glut kam. Die Zus. der Prodd. schwankte zwischen 30—50% S (ber. 56,86%). Aus den hochprozentigen Rohprodd. konnte das überschüssige Mg auf zwei Wegen entfernt werden. Erstens gelingt es, zwischen 600 u. 700° einigermaßen schnell, ohne Veränderung des MgS, das Metall im Vakuum der Hg-Pumpe zu entfernen. Besser bewährte sich folgendes Verf.: 10 g Rohsulfid werden mit 100 ccm absol. Ä., 10 g Jodäthyl u. einem Körnchen Jod 3 Stdn. unter Ausschluß von Feuchtigkeit gekocht, mit Ä. gewaschen u. im Vakuum getrocknet. Das erhaltene MgS ist rötlichweiß und amorph. Alle Präparate senden, wenige Sekunden dem Tages- oder Bogenlicht ausgesetzt, ein deutlich sichtbares, weißliches Leuchten aus, das auffallend langsam abklingt. Die Intensität des Leuchtens erreicht nicht den Durchschnitt der Erdalkaliphosphore. Orientierende Verss. ergaben, daß MgS auf langwelliges Licht besser anspricht. Mit Radium- und Röntgenstrahlen, sowie im Licht der Ultraviolettfilterlampe wurde keine Erregung festgestellt. Den direkten Kathodenstrahlen ausgesetzt, zeigt das MgS lebhafte blaue und rote Fluorescenz u. ein schwaches Nachleuchten. Über aussichtsreiche Verss., mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens zwischen Mg-Elektroden zu reinem Sulfid zu gelangen, wird Vf. später berichten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1745—49. 22/7. [8/7.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) SCHÖNFELD.

Richard Seligman und **Percy Williams**, *Hydrate des Aluminiumnitrats.* Aus

einer Lsg. von Al in HNO_3 (D. 1,42) scheiden sich bei 20° unbeständige Krystalle aus, die sich in das beständige Hydrat $Al_2(NO_3)_6, 18\,H_2O$ umwandeln. Beim Arbeiten mit HNO_3 (D. 1,5) erweisen sich dagegen diese unbeständigen Krystalle als beständig; sie haben die Zus. $Al_2(NO_3)_6, 12\,H_2O$. Über NaOH verliert das Hydrat mit $18\,H_2O$ $6\,H_2O$. Bei 20° lösen 100 g HNO_3 (D. 1,42) 1,52 g $Al_2(NO_3)_6, 18\,H_2O$ und 7,5 g $Al_2(NO_3)_6, 12\,H_2O$; 100 g HNO_3 (D. 1,52) lösen 0,21 g $Al_2(NO_3)_6, 12\,H_2O$; in dieser S. ist das andere Hydrat nicht beständig. Aus einer S. mittlerer Konzentration krystallisieren sehr dünne Tafeln eines Hydrates mit 15 oder $16\,H_2O$, die beim Trocknen sehr leicht in eines der beiden Hydrate übergehen. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 612—17. Juni. [13/5.] Wandsworth. Lab. of the Aluminium Plant and Vessel Co. Ltd.) FRANZ.

Ernst Beutel, *Beobachtungen über den Einfluß des Lichtes auf die Krystallwasserabgabe von Salzen.* An wohl ausgebildeten Krystallen von *Chromalaun* und von *Co-Mg-Sulfat* wurde beobachtet, daß sich an den Stellen, an denen die Oberfläche durch die Metallhalter verletzt war, Verwitterungsherde bildeten. Am Licht zeigte sich ein außerordentlich rasches Wachsen der Verwitterungsherde. Die Krystalle wurden nun im Sonnenlicht und im Licht einer Hg-Dampflampe exponiert. Die Gewichtsabnahme im ultravioletten Licht betrug etwa das Doppelte der unter Lichtabschluß erfolgten; die Abnahme im Sonnenlicht war nahezu $2^1/_2$-mal so groß. (Österr. Chem.-Ztg. **19**. [N. F.] 123—24. 15/7.) SCHÖNFELD.

F. van der Feen, *Der osmotische Druck von kolloidalem Eisenoxydhydrat.* Vf. mißt direkt im Osmometer den osmotischen Druck von basischen Eisenchloriden verschiedener Zus. Ob in den kolloidalen Lsgg. Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat enthalten ist, läßt sich weder aus seinen Verss., noch aus der Literatur entscheiden. (Chemisch Weekblad **13**. 453—58. 22/4. [März]. Oosterbeek.) BYK.

Albert Ritzel, *Über die Mischkrystalle von Salmiak und Eisenchlorid.* Vf. meint, daß man leider noch gar keinen Schluß ziehen kann auf die chemische Zus. und physikalische Beschaffenheit der im Salmiak eingelagerten Substanz, daß aber Adsorptionserscheinungen bei der B. des *Eisensalmiaks* eine wesentliche Rolle spielen. Die Ergebnisse seiner Unterss. faßte er in folgende Sätze: 1. Läßt man den Eisensalmiak längere Zeit in Berührung mit seiner Mutterlauge, so gibt er an sie einen großen Teil seines Fe wieder ab. Das 1. Ausscheidungsprod. steht also nicht im Gleichgewicht mit der Lsg. 2. Unter sonst gleichen Umständen ist der Fe-Gehalt des Salmiaks in hohem Grade abhängig von der Übersättigung der Lsg., und zwar steigt er zunächst mit der Übersättigung, erreicht aber bald ein Maximum und sinkt nachher wieder. Bei Fe-armen Lsgg. ist das Maximum am ausgeprägtesten, bei Fe-reichen verflacht es so, daß es kaum mehr nachweisbar ist. 3. Die Krystallisationsverss. lassen sich gut mit der Hypothese erklären, daß der Salmiak das Eisenchlorid adsorbiert und diese Adsorption in 1. Linie die B. des Eisensalmiaks bedingt. 4. Zeitverss. beweisen, daß auch Fe-reichen Salmiaklsgg. gegenüber nur Fe-freier oder ganz Fe-armer, nicht aber Fe-reicher Salmiak beständig ist. 5. Hierfür spricht auch die Tatsache, daß reiner Salmiak sich selbst bei tagelangem Liegen in einer Fe-reichen Salmiaklsg. nicht in Eisensalmiak umwandelt. 6. Verss. mit Fe-freien Lsgg. beweisen, daß Schichtkrystallbildung beim Eisensalmiak die Einstellung des Gleichgewichts verhindert. 7. Die Adsorption des $FeCl_3$ durch den Salmiak läßt sich nicht direkt experimentell nachweisen, wohl aber indirekt durch Verss. mit harnstoffhaltigen Lsgg. bestätigen. 8. D. und chemische Zus. des Eisensalmiaks beweisen, daß in ihm keines der bis jetzt angenommenen Eisenchloride eingelagert sein kann. 9. Der Schichtenbau des Eisen-

salmiaks läßt sich leicht mit den Beobachtungen des Vfs. erklären. Seine Doppelbrechung ist vielleicht nur eine Folge seiner Struktur. Es ist daher keineswegs gesagt, daß die Einlagerungen im Eisensalmiak selbst doppeltbrechend sind. (Chemie der Erde **1**. 9—48; N. Jahrb. f. Mineral. **1916**. I. 287. 29/7. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Albert Ritzel, *Über die Bildung von Mischkrystallen.* Um die Annahme (s. vorsteh. Ref.), der Salmiak adsorbiere das Eisenchlorid, reiße es bei raschem Wachstum mit und schließe es ein, experimentell zu erhärten, prüft Vf., ob die Zus. von Mischkrystallen, deren Komponenten einander sicherlich adsorbieren — und dies sind nach R. MARC in erster Linie isomorphe Krystalle —, von ihrer Bildungsgeschwindigkeit abhängt, ob also auch bei isomorphen Krystallen die Zus. von der Bildungsgeschwindigkeit abhängt. Zu diesem Zweck wurden die Salzpaare KCl-NH_4Cl und K_2SO_4-$(NH_4)_2SO_4$ gewählt. Die Ergebnisse seiner Verss. und Erörterungen bringt Vf. in folgende Sätze: 1. Durch Verss. wird bewiesen, daß die Zus. der isomorphen KCl-NH_4Cl- u. K_2SO_4-$(NH_4)_2SO_4$-Mischkrystalle stark abhängt von ihrer Bildungsgeschwindigkeit. 2. Da diese Erscheinung auch in den Einzelheiten der beim Eisensalmiak beobachteten entspricht, so ist sie auch auf die gleiche Weise, also durch Adsorption zu erklären. Die Adsorption spielt demnach bei der B. isomorpher Mischkrystalle eine wesentliche Rolle. 3. Beobachtungen, die STORTENBEKER an Mischkrystallen isomorpher Sulfate gemacht hat, lassen sich gut mit den Verss. des Vfs. in Einklang bringen und auch in gleicher Weise erklären. 4. Qualitative Verss. deuten darauf hin, daß die von SOMMERFELDT beobachteten Cu-haltigen Ammoniumsulfat-, resp. Ammoniumchloridkrystalle sich genau so verhalten wie der Eisensalmiak. — Es ist vorläufig nicht möglich, isomorphe und anomale Mischkrystalle scharf voneinander zu trennen. (Chemie der Erde **1**. 270—93; N. Jahrb. f. Mineral. **1916**. I. 288. 29/7. Ref. BAUER.) ETZOLD.

G. Bruni und **G. Levi**, *Die Ammoniakate der Silbersalze.* Die Vff. haben eine systematische Unters. der noch unvollständig bekannten Komplexverbb. der Silbersalze mit Ammoniak unternommen. Vorliegende Mitteilung bringt das bisher erhaltene experimentelle Material. Die theoretischen Ergebnisse sollen später behandelt werden. Zur Herst. der Ammoniakverbb. wurde meist die Absorption von trockenem Ammoniakgas durch das trockene Silbersalz benutzt. In einzelnen Fällen, die besonders angegeben sind, wurde die Ammoniakverb. aus der alkoh. Lsg. mit Ä. gefällt oder durch Eindampfen der wss. Lsg. gewonnen. Silberoxyd absorbiert bei 105° NH_3 unter B. eines Prod., das annähernd die Zus. $Ag_2O,2NH_3$ besitzt u. ziemlich labil ist. Silbersulfid absorbiert kein NH_3. Silberfluorid wurde als Dihydrat in alkoh. NH_3 gelöst und mit Ä. gefällt. Weißes, krystall. Prod., für das keine bestimmte Formel berechnet werden konnte. Explodiert beim Erhitzen. Der Wassergehalt konnte daher nicht direkt bestimmt werden. Die Zus. liegt zwischen AgF, $2NH_3$, $2H_2O$ u. AgF, $2NH_3$, $2^1/_2H_2O$. Die NH_3-Verbb. der übrigen Silberhalogenide sind bekannt, die des Silberchlorids sind kürzlich (Gazz. chim. ital. **45**. II. 161; C. **1916**. I. 131) beschrieben worden. Silberchlorat bildet außer der schon bekannten, durch Eindampfen erhaltenen Verb. $AgClO_3,2NH_3$ durch Absorption von NH_3-Gas bei 15° die *Verb.* $AgClO_3,3NH_3$. Aus Silberperchlorat entsteht durch Sättigen der wss. Lsg. mit NH_3 die *Verb.* $AgClO_4,2NH_3$ (krystallinischer Nd.) und durch trockene Absorption bei 15° die *Verb.* $AgClO_4,3NH_3$. Die von SCAGLIARINI u. MARANGONI (Gazz. chim. ital. **45**. I. 42; C. **1915**. I. 975) beschriebene *Verb.* $AgClO_4,2NH_3,H_2O$ konnte nicht erhalten werden. Mit *Methylamin* bildet Silberperchlorat die *Verb.* $AgClO_4,2NH_2CH_3$. Große, durchsichtige Krystalle. Schm. beim Erhitzen plötzlich und entflammt sich unter schwacher Explosion. Gibt mit W. einen braunen Nd. Silberbromat liefert durch trockene

Absorption bei 15° die schon von RAMMELSBERG durch Eindampfen erhaltene *Verb.* $AgBrO_3, 2NH_3$, bei —20° die *Verb.* $AgBrO_3, 3NH_3$. Silberjodat gibt in wss. Lsg., sowie durch trockene Absorption auch bei —20° immer nur die schon bekannte *Verb.* $AgJO_3, 2NH_3$. Silberpermanganat liefert die schon bekannte *Verb.* $AgMnO_4, 2NH_3$. Der von SCAGLIARINI u. MARANGONI (l. c.) angegebene Wassergehalt wurde auch hier nicht bestätigt gefunden. Durch trockene Absorption bei 10° entsteht eine *Verb.* $AgMnO_4, 3NH_3$. Silbersulfit bildet bei 15°, sowie bei —24° nur die *Verb.* $Ag_2SO_3, 4NH_3$. Silbersulfat gibt immer nur eine *Verbindung* $Ag_2SO_4, 4NH_3$. Die früher von ROSE beschriebene *Verb.* $Ag_2SO_4, 2NH_3$ konnte nicht erhalten werden. Silberselenit liefert außer der durch Abdampfen entstehenden, bekannten *Verb.* $Ag_2SeO_3, 4NH_3$. Silberseleniat gibt auch durch Absorption nur die bekannte *Verb.* $Ag_2SeO_4, 4NH_3$. Silberphosphat absorbiert 3—4 Mol. NH_3, ohne eine definierte Verbindung zu geben. Neutrales Silberarsenit absorbiert kein Ammoniakgas. Silberarseniat absorbiert nur wenig NH_3 und liefert keine bestimmte Verb. Ebenso verhält sich Silbercarbonat. Cyansilber liefert auch bei trockener Absorption immer nur die bekannte *Verb.* $AgCN \cdot NH_3$. Silbercyanat liefert bei trockener Absorption bei 10° die *Verb.* $AgCNO, 2NH_3$.

Ammoniakate der Silbersalze organischer Säuren. *Ameisensäure.* Das Ag-Salz liefert mit alkoh. NH_3 durch Fällung mit Ä. die *Verb.* $AgCHO_2, 2NH_3$. *Essigsäure.* Das Ag-Salz bildet auch durch Absorption bei —15° nur die schon bekannte *Verb.* $AgC_2H_3O_2, 2NH_3$. *Bernsteinsäure: Verb.* $Ag_2C_4H_4O_4, 4NH_3$. *Fumarsäure: Verb.* $Ag_2C_4H_2O_4, 4NH_3$. *Aconitsäure: Verb.* $Ag_3C_6H_3O_6, 6NH_3$. *Cyanessigsäure: Verb.* $AgC_3H_2O_2N, 2NH_3$. *Zimtsäure: Verb.* $AgC_9H_7O_2, 2NH_3$. *Phthalsäure: Verb.* $Ag_2C_8H_4O_4, 4NH_3$. *Mellitsäure: Verb.* $Ag_6C_{12}O_{12}, 12NH_3$. (Gazz. chim. ital. **46**. II. 17—41. 1/7. [2/4.].) POSNER.

H. D. Holler und **E. L. Peffer**, *Die Dichte wässeriger Lösungen von Kupfersulfat und Schwefelsäure.* Vff. bestimmten die D. von wss. Lsgg. von *Kupfersulfat* u. *Schwefelsäure* für ein Konzentrationsbereich von 0—20% von jedem der beiden Bestandteile bei 25 u. 40°. Innerhalb dieses Bereiches ist die D. von Kupfersulfat-Schwefelsäurelsgg. annähernd eine lineare Funktion der Konzentration. Die D. von Lsgg. gleicher (nicht äquivalenter) Konzentration von Kupfersulfat, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, und von Schwefelsäure ist nahezu identisch. Hieraus ergibt sich, daß die D. von Lsgg., die merkliche Mengen beider Substanzen enthielten, hauptsächlich von der Gesamtkonzentration beider Stoffe abhängt, und fast garnicht von dem Verhältnis der beiden zueinander. Eine Lsg., die 50 g Kupfersulfat u. 150 g Schwefelsäure pro kg enthält, hat also praktisch dieselbe D. (1,1355) wie eine Lsg., welche 100 g Kupfersulfat und 100 g Schwefelsäure pro kg enthält (1,1350). Kennt man also die D. und den Säuregehalt derartiger Lsgg., so kann man die Kupfersulfatkonzentration ohne weiteres aus der Kurve, welche den Zusammenhang zwischen D. und Gesamtkonzentration darstellt, herleiten. — Die Anwendung dieser einfachen Beziehung ist von Nutzen bei der Regulierung von *elektrolytischen Kupferbädern.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1021—29. Mai. [27/11.] 1915. Washington. Bureau of Standards.) BUGGE.

A. Werner, *Über den elektrischen Widerstand des Wismuts.* Unterss. der Physikalisch-technischen Reichsanstalt, welche dort seit Jahren verfolgt werden, haben zum Ziel, bestimmte Metalle möglichst rein darzustellen und die Methoden zur Kontrolle ihrer Reinheit nach Möglichkeit zu verfeinern. Bei Bi wird zu dieser Kontrolle das elektrische Leitvermögen herangezogen. Indes hängt dieses außer von den Verunreinigungen auch von der Vorbehandlung, in der Hauptsache der Temp. bei der die Bi-Drähte gepreßt worden sind, ab. Dies rührt daher, daß Bi

bei 75° einen Umwandlungspunkt besitzt, u. daß die bei höherer Temp. beständige Modifikation auch unterhalb dieser Temp. metastabil ist. Infolge dessen stellt der Bi-Draht bei gewöhnlicher Temp. ein je nach der Herstellungsweise verschiedenes Gemisch der beiden Modifikationen dar. Vf. nimmt nunmehr die Pressung der Drähte bei drei verschiedenen Tempp. (155, 195, 230°) vor u. untersucht für jede dieser Tempp. den Widerstand einer Reihe von teilweise chemisch, teilweise elektrolytisch gereinigten Bi-Proben. Man sieht auf diese Weise deutlich den Einfluß der Preßtemp. Der spezifische Widerstand nimmt mit zunehmender Reinheit des Bi ab. Die für das Temp.-Intervall 18—25° berechneten Temp.-Koeffizienten des Widerstandes zeigen mit wachsender Reinheit ansteigende Tendenz und keine wesentliche Abhängigkeit von der Preßtemp. Die elektrolytische Reinigung des Bi führt zu weniger reinen Proben als die chemische. (Physikal. Ztschr. **17**. 346 bis 349. 1/8. [11/7.] Charlottenburg. Physik.-techn. Reichsanstalt.) Byk.

A. Johnsen, *Die wahrscheinlichsten Atombewegungen im Wismut während einer Schiebung.* Durchläuft jeder Punkt eines Punktsystems eine gerade, seinem Normalabstand von einer und derselben Ebene proportionale Strecke derart, daß das Punktsystem in sich übergeht, so vollzieht sich Strukturschiebung. Vf. erörtert die Bedingungen dieser Strukturschiebung, wie er früher (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1916. 121; C. **1916**. I. 857) die der Gitterschiebung festgelegt hat. Die Anwendung auf das *Wismut* (und das sich gleich verhaltende *Antimon*) führt zu folgendem Schluß: „Das rhomboedrisch krystallisierte Wismut verhält sich während seiner Schiebung so, als bestände es aus zweiatomigen Molekeln, welche die gleiche Symmetrie wie der ganze Krystall u. einen Abstand der beiden Atomschwerpunkte von etwa $3 \cdot 10^{-8}$ cm besitzen. Bekanntermaßen löst sich Wismut in viel Blei zweiatomig, in viel Cd oder Hg einatomig, u. liegt seine Dampfdichte bei 1600—1700° zwischen den für Bi u. Bi_2 berechneten. Größere Molekeln als Bi_2 scheinen nicht nachgewiesen zu sein". (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1916**. 385—92. 15/8. Kiel.) Etzold.

G. A. Barbieri, *Neue Komplexverbindungen des dreiwertigen Vanadins.* Vom Chrom u. Eisen kennt man verschiedene Komplexsalze, deren Kationen organische Säurereste enthalten. Dagegen ist noch nicht bekannt, ob auch andere Metalle zur B. solcher Komplexsalze befähigt sind. Da das dreiwertige Vanadin, wie die Unters. des Vfs. über Vanadinharnstoffe (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma **24**. I. 35; C. **1915**. II. 23) gezeigt hat, dem Chrom und Eisen sehr ähnlich ist, war zu erwarten, daß dasselbe ebenfalls analoge Komplexsalze mit organischen Säureresten geben würde. Vf. hat daher die Unters. der Formiate, Acetate, Benzoate und Salicylate des dreiwertigen Vanadins unternommen. Vorliegende Mitteilung behandelt die erhaltenen Formiate. Aus Bariumformiat und dem Sulfat des dreiwertigen Vanadins entsteht ein grünes, krystallinisches Salz, für das man nach den analytischen Ergebnissen und nach Analogie die Formel I. annehmen muß. War diese Formel richtig, so mußten auch andere Salze, z. B. Alkalisalze der *Vanadinameisensäure* existieren. Dies wurde durch Darst. des Salzes $Na_3V(HCOO)_6$ bestätigt. Zwischen dem erstgenannten und dem Natriumsalz war die Existenz der beiden Salze II. und III. vorauszusehen. Es konnten Prodd. erhalten werden, die wahrscheinlich Gemische dieser beiden Salze sind. Ein dem Salz III. entsprechendes Ammoniumsalz (IV.) konnte rein dargestellt werden. Belloni (Arch. der Pharm. **47**. 123; C. **1909**. I. 1540) hat aus Lsgg. von Eisenhydrat in konz. Ameisensäure ein Formiat erhalten, dem er die Formel V. zuerteilt. Da Vf. ein entsprechendes Vanadinsalz nicht erhalten konnte, hat er das Bellonische Salz von neuem dargestellt und gefunden, daß dasselbe wahrscheinlich mit dem Salz von Weinland (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3150; C. **1913**. II. 1955) identisch ist u. der Formel

VI. entspricht. Aus dem Vanadinformiat I. u. dem Trinatriumvanadinformiat ent steht mit W. ein weißes, krystallin. Salz, dem offenbar die Formel VII. zukommt

I. $\left[V_3\begin{matrix}(HCOO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]_3V(HCOO)_6\cdot 12\,H_2O$ II. $\left\{\left[V_3\begin{matrix}(HCOO)_6\\(OH)_2\\Na\end{matrix}\right]_2\right\}V(HCOO)_6$

III. $\left\{\left[V_3\begin{matrix}(HCOO)_6\\(OH)_2\\Na_2\end{matrix}\right]\right\}V(HCOO)_6$ IV. $\left\{\left[V_3\begin{matrix}(HCOO)_6\\(OH)_2\\(NH_4)_2\end{matrix}\right]\right\}V(HCOO)_6$ V. $\left[Fe_3\begin{matrix}(HCOO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]HCOO\cdot 4\,H_2O$

VI. $\left[Fe_3\begin{matrix}(HCOO)_6\\(OH)_2\end{matrix}\right]_3Fe(HCOO)_6\cdot 14\,H_2O$ VII. $\left[V_3\begin{matrix}(HCOO)_5\\(OH)_3\end{matrix}\right]HCOO\cdot 2\,H_2O$

Experimentelles. *Graugrünes Vanadinformiat*, $V_5(HCOO)_{12}(OH)_3\cdot 6\,H_2O$ (I.) Aus einer Lsg. von $V_2(SO_4)_3$ und Bariumformiat. Graugrüne Nadeln; l. in W. und Methylalkohol. Zers. sich mit W. unter B. des weißlichen, basischen Vanadinformiats (s. unten). — *Natriumvanadinformiat*, $Na_3[V(HCOO)_6]$. Aus vorstehendem Salz mit w. gesättigter Natriumformiatlsg. oder aus einer Lsg. von $V_2(SO_4)_3$ mit überschüssigem Natriumformiat. Blaue Schuppen; sll. in W. mit grüner Farbe. Aus den grünen, wss. Lsgg. krystallisieren grüne Nadeln, die wahrscheinlich Gemische der Salze II. und III. darstellen. — *Ammoniumvanadinformiat* (IV.). Aus konz. Lsg. von $V(SO_4)_3$ mit Ameisensäure und Ammoniak. Graugrüne Nadeln. — *Weißliches, basisches Vanadinformiat*, $[V(HCOO)_2OH]_3\cdot 2\,H_2O$ (VII.). Aus vorstehendem Salz oder aus dem graugrünen Vanadinformiat mit w. W. Fast weißes Pulver unl. in W. und Methylalkohol. Langsam mit grüner Farbe l. in Salzsäure. — Das *basische Ferriformiat* von BELLONI (l. c.) hat offenbar nicht die von diesem angenommene Formel V., sondern ist mit dem Salz von der Formel VI. von WEINLAND (l. c.) identisch. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 723—30. [4/6.*] Ferrara Lab. f. allgem. Chemie d. Univ.) POSNER.

O. W. Richardson und **Charles Sheard**, *Die Änderung der durch Emission von positiven Ionen aus heißem Platin erzeugten Ströme mit der angelegten Potentialdifferenz.* (Vgl. RICHARDSON, Philos. Magazine [6] **6**. 80; C. **1903**. II. 321.) Bei etwa 450° waren die Stromspannungskurven schwach konvex gegen die Spannungsachse, aber fast geradlinig. Bei längerem Erhitzen des Pt-Drahtes auf diese Temp trat ein nahezu proportionaler Abfall der Stromstärke bei allen Spannungen ein Wird der Draht vorübergehend auf etwa 700° erhitzt und dann wieder bei 450 die Stromspannungskurve aufgenommen, so zeigt sie neue Eigentümlichkeiten. Der ursprüngliche Zustand des Drahtes, der sich durch fortgesetztes Erwärmen bei 450° verändert, kann wieder hergestellt werden, wenn man Luft von Atmosphärendruck in das GEISZLERsche Rohr einläßt u. dann wieder auspumpt. Auch negative Aufladung des Drahtes während einer dem eigentlichen Vers. vorangehenden Erwärmung bewirkt beträchtliche Änderungen in der Beschaffenheit des Drahtes und damit der Stromspannungskurve. (Philos. Magazine [6] **31**. 497—505. Juni.) BYK

G. Scagliarini und **G. B. Berti Ceroni**, *Katalytische Wirkung des Palladiums bei Oxydationsreaktionen.* Die Vff. haben es unternommen, festzustellen, ob u. in welchem Maße die Palladiumsalze beschleunigend auf die Oxydationswrkg. der Salpetersäure und der Persulfate auf bestimmte Substanzen einwirken. Es ist bekannt, daß Salpetersäure in der Wärme *Oxalsäure* oxydiert; in der Kälte findet diese Rk. äußerst langsam statt. Die Oxydation wird durch kleine Mengen von Mangan- oder Cersalzen bemerkenswert beschleunigt. Es hat sich nun gezeigt, daß auch Palladiumsalz (Nitrat) in gleicher Weise, wenn auch in geringerem Maße

wirkt, indem Palladiosalz von der Salpetersäure zu Palladisalz oxydiert und dann von der Oxalsäure wieder reduziert wird. Ebenso wird die oxydierende Wirkung des Ammoniumpersulfats auf Oxalsäure durch Palladiumchlorür katalytisch beschleunigt. Auch die Oxydation von Ammoniak durch Ammoniumpersulfat wird in gleicher Weise beeinflußt. Es wurde noch nachgewiesen, daß in der Tat Palladiosalze von Ammoniumpersulfat zu Palladisalzen oxydiert werden. Palladiumnitrat gibt mit Ammoniumpersulfat einen braunen, pulvrigen Nd. — vielleicht das Hydrat von Bellucci (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma **13**. II. 392; C. **1905**. I. 359) — der Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak heftig zersetzt und aus Salzsäure Chlor entwickelt. Auch die Kalium- oder Ammoniumchlor- und -brompalladite werden von Persulfat in der Wärme zu den entsprechenden Palladaten oxydiert. Auf diese Weise wurden *Kaliumchlorpalladat*, K_2PdCl_6, *Ammoniumchlorpalladat*, $(NH_4)_2PdCl_6$, und *Kaliumbrompalladat*, K_2PdBr_6, erhalten. Diese Rk. läßt sich analytisch zur Abscheidung von Palladium von vielen anderen Elementen verwerten. (Gazz. chim. ital. **46**. II. 51—56. 1/7. 1916. [Okt. 1915.] Bologna. Lab. f. allgem. Chemie der Univ.)

Posner.

Organische Chemie.

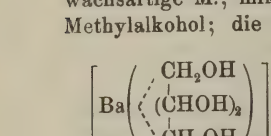
T. W. Richards und **J. W. Shipley**, *Die Kompressibilität gewisser typischer Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ketone.* (Vgl. Richards, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1643; C. **1915**. II. 817.) Mittels einer gegen früher verbesserten Versuchsanordnung (vgl. Richards, Bartlett, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 470; C. **1915**. I. 1243) wurde die Kompressibilität von 15 organischen Fll. bestimmt. Folgende Werte (Druckeinheit 1 Megabar = Megadyne/qcm = 0,987 Atmosphäre) wurden erhalten (Temp. 20°, Druckbereich 100—500 Megabar): *Methylalkohol* 87,67, *Äthylalkohol* 81,60, *Aceton* 90,09, *Diäthylketon* 76,98, *2,5-Dimethylheptan* 85,82, *2,4-Dimethylheptan* 87,12, *Benzol* 72,09, *Toluol* 69,00, *Xylol* 65,94, *Isopropylbenzol* 65,37, *n-Propylbenzol* 64,91, *tert. Butylbenzol* 63,44, *Mesitylen* 62,86, *Pseudocumol* 60,18, *Cyclohexan* fl. (Druckbereich 100—300 Megabar) 92,56, fest (Druckbereich 300 bis 500 Megabar) 49,04, *Cyclohexanol*, fl. (40°) 55,58, (34,16°) 53,96 (Druckbereich in beiden Fällen 100—300 Megabar), Cyclohexanol, fest 34,81 (Druckbereich 300 bis 500 Megabar), *Cyclohexanon* 54,41. Zwischen diesen Beststt. vorgenommene Beststt. der Kompressibilität des W. ergaben folgende konstante Durchschnittswerte: 43,26 (100—300 Megabar), 40,69 (300—500 Megabar), 41,97 (100—500 Megabar). Bemerkenswert ist der Parallelismus zwischen der Änderung der Kompressibilität mit dem Druck einerseits und der Kompressibilität selbst andererseits; fast immer ist mit größerer Kompressibilität eine größere Kompressibilitätsänderung bei zunehmendem Druck verbunden. Im allgemeinen hat ferner in einer gegebenen Körperklasse die kompressiblere Substanz den niedrigeren Siedepunkt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 989—99. Mai. [25/2.] Cambridge Mass. Harvard Univ. Wolcott Giggs Memorial Lab.)

Bugge.

de Montmollin, *Polymerisation des Äthylens.* (Vergl. Ipatiew, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 666; C. **1911**. II. 1777.) Bei der Darst. des Äthylens durch Einw. von Phosphorsäure auf A. nach Newth (Journ. Chem. Soc. London **79**. 915; C. **1901**. II. 395) entsteht eine geringe Menge eines öligen Kondensationsprod., eines Isogen. *Äthylenpetroleums.* Durch Benutzung einer besonderen Apparatur, in der Hauptsache aus drei Quarzglaskolben bestehend (Einzelheiten vgl. die Dissertation des Vfs.) konnte die Ausbeute an letzterem auf 6,2 g pro 100 ccm A. gebracht werden. Die nähere Unters. dieses Prod., einer braungelben, öligen, fluorescierenden Fl., ergab, daß es sich um ein Gemisch von Cyclohexanen, gesättigten u. un-

gesättigten aliphatischen KW-stoffen und aromatischen KW-stoffen handelt. Isoliert wurden in reiner Form: *Diisopropyl*, Kp. 58—59°, *Dimethyldiäthylmethan*, Kp. 86—87°, *Hexahydro-m-xylol*, Kp. 116—117°, *Hexahydro-p-xylol*, Kp. 137 bis 138°. Außerdem konnten nachgewiesen werden, ohne daß die Reindarst. gelang: *Hexahydrocumol*, ein Gemisch von *Hexahydrocymol* und *Decanaphthen*, ein Gemisch von *Dodecanaphthen* und *Tetradecanaphthen*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 242—47. Juli. Neuenburg [Schweiz]. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Adolf Grün, *Über einige Komplexverbindungen der Zuckeralkohole.* Experimentell bearbeitet von **I. Husmann** u. **H. Nossowitsch**.) (Vgl. GRÜN, HUSMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1292; C. **1910**. I. 2011.) Vf. untersuchte die Erdalkaliverbb. des Erythrits, Mannits und Dulcits. — *Trierythritbariumhydroxyd*, $C_{12}H_{32}O_{14}Ba$, erhalten durch Einführen von 1 Mol. $Ba(OH)_2$ in 6 Mol. einer konz. Erythritlsg., Einengen über H_2SO_4 und P_2O_5, Filtrieren und Versetzen mit Aceton; das abgeschiedene Öl wird beim Evakuieren über P_2O_5 fest; gelbstichigweiße, wachsartige M.; mikrokrystallinisch nach Verreiben mit A.; sll. in W.; unl. in A., Methylalkohol; die wss. Lsg. reagiert stark alkal.; ist hygroskopisch und nimmt an der Luft CO_2 auf. Es ist anzunehmen, daß nur je 2 OH-Gruppen des Erythrits Nebenvalenzen am Ba absättigen (s. nebenstehende Formel). In bezug auf Additionsrkk. sind somit die zwei-, drei- und vierwertigen Alkohole gleichwertig. Ihr Koordinationswert ist doppelt so groß, wie der eines einwertigen A. — *Dimannitbariumhydroxyd*, $C_{12}H_{46}O_{22}Ba = Ba(OH)_2 + 2C_6H_{14}O_6 + 8H_2O$, B. aus den wss. Lsgg. von 6 g $Ba(OH)_2$ und 8 g Mannit u. Fällung der Komplexverb. mit Aceton; weiß, krystallinisch; sehr hygroskopisch, zieht CO_2 aus der Luft an; l. in W. ohne Zers. in Ggw. von überschüssigem Mannit; unl. in organischen Mitteln; $[\alpha]_D = -1{,}35°$ (wss. 17,6%ige Lsg.). — *Dimannitstrontiumhydroxyd*, $Sr(OH)_2, 2C_6H_{14}O_6 + 8H_2O$, B. analog; weiß, mikrokrystallinisch, zerfließt an der Luft unter Aufnahme von W. und CO_2; $[\alpha]_D = -1{,}32°$ (wss. 12,3%ige Lsg.). — *$Ca(OH)_2$-Mannitverbindung*, $C_{18}H_{46}O_{22}Ca_2 = 2Ca(OH)_2 + 3C_6H_{14}O_6$, B. durch Verreiben von frisch gefälltem $Ca(OH)_2$ mit überschüssigem Mannit und etwas W. zu einem Brei u. Stehenlassen über Natronkalk; aus dem Filtrat fällt A. ein Öl, das alsbald erstarrt. — *Didulcitbariumhydroxyd*, $Ba(OH)_2 + 2C_6H_{14}O_6 + 8H_2O$, B. aus der wss. Lsg. von 4 g $Ba(OH)_2$ u. 3 g Dulcit in der bei der Mannitverb. beschriebenen Weise; gleicht in ihren Eigenschaften der Mannitverb. Die Verbb. konnten nicht aus rein wss. Lsg. umkrystallisiert werden, sie sind gegen W. nicht beständig. — Die Mannitverbb. mit $Ba(OH)_2$ und $Sr(OH)_2$ zeigen in wss. Lsg. viel höheres Drehungsvermögen, als reine Mannitlsgg. gleicher Konzentrationen. Bei der Lsg. der Komplexe findet demnach kein vollständiger Zerfall derselben statt. Wie $Ba(OH)_2$ und $Sr(OH)_2$, so verstärkt auch $Ca(OH)_2$ die Drehung von Mannitlsgg. — *Lsgg. von Mannit mit $BaCl_2$, $Sr(NO_3)_2$ und $Ca(NO_3)_2$* erwiesen sich als inaktiv. Auch nach Entfernung der Salze bleibt der Mannit inaktiv. Wahrscheinlich bildet Mannit in Lsg. mit den Salzen Komplexverbb. (Monatshefte f. Chemie **37**. 205—18. 30/5. Chem. Lab. Univ. Zürich.) SCHÖNFELD.



Prafulla Chandra Rây, *Mercurimercaptidnitrite und ihre Reaktion mit Alkyljodiden.* Teil II. (Teil I: S. 122.) Bei der Einw. von Alkyljodid auf ein Mercurimercaptidnitrit kann infolge von Massenwrkg. ein Austausch von Alkylen eintraten, so daß Derivate gemischter Disulfide entstehen. Ist die Disulfoniumverb. aber einmal gebildet, so ist der Austausch nicht mehr möglich. *Verb.* $C_3H_9J_3S_2Hg = (CH_3)_2S_2 \cdot HgJ_2 \cdot CH_3J = CH_3 \cdot SJ(CH_3) \cdot SJ(HgJ) \cdot CH_3$, aus Mercurimethylmercaptid-

nitrit u. CH_3J, hellgelbe Krystalle, F. 162°. — *Verb.* $C_5H_{13}J_3S_2Hg = (CH_3)(C_2H_5)S_2 \cdot HgJ_2 \cdot C_2H_5J$, aus Mercurimethylmercaptidnitrit u. C_2H_5J, F. 67°. — *Verb.* $C_7H_{17}J_3S_2Hg = (CH_3)(C_3H_7)S_2 \cdot HgJ_2 \cdot C_3H_7J$, aus Mercurimethylmercaptidnitrit und Propyljodid. — *Verb.* $C_9H_{21}J_3S_2Hg = (CH_3)(C_4H_9)S_2 \cdot HgJ_2 \cdot C_4H_9J$, aus Mercurimethylmercaptidnitrit und n. Butyljodid, F. 108°. — *Verb.* $C_{11}H_{25}J_3S_2Hg = (CH_3)(C_5H_{11})S_2 \cdot HgJ_2 \cdot C_5H_{11}J$, aus Mercurimethylmercaptidnitrit und Isoamyljodid, halbfeste, gelbgrüne M. aus Aceton und Ä. — *Verb.* $C_3H_4O_3NS_2Hg$ (I.), aus 2-Mercaptothiazolin in A. u. $Hg(NO_3)_2$, weißer, krystallinischer Nd.; gibt mit C_2H_5J *Verb.* $C_6H_{13}N_2J_3S_4Hg$ (II.),

I. $\begin{matrix} CH_2 \cdot S \\ | \\ CH_2 \cdot N \end{matrix} \!\!> C \cdot S \cdot Hg \cdot NO_3$ II. $\left(\begin{matrix} CH_2 \cdot S \\ | \\ CH_2 \cdot N \end{matrix} \!\!> C \cdot S \cdot \right)_2 \cdot HgJ_2 \cdot C_2H_5J$

gelbbraun. — Aus Dithioläthylen und $Hg(NO_3)_2$ entstehen gleichzeitig *Verbindung* $C_3H_4O_4N_2S_2Hg_2 = HgNO_3 \cdot S \cdot C_2H_4 \cdot S \cdot HgNO_3$ u. *Verb.* $C_4H_8O_4N_2S_4Hg_2 = S_2(C_2H_4 \cdot S \cdot HgNO_3)_2$, die nur schwer voneinander zu trennen sind; beide bilden weiße Krystalle und geben mit C_2H_5J *Verb.* $C_6H_{13}J_3S_4Hg = C_2H_4{<}(S_2)_2{>}C_2H_4 \cdot HgJ_2 \cdot C_2H_5J$. — *Verb.* $C_8H_{19}J_3S_2Hg = (C_2H_5)(C_3H_7)S_2 \cdot HgJ_2 \cdot C_3H_7J$, aus Mercuriäthylmercaptidnitrit und Propyljodid, orangegelbe Krystalle, F. 77°. — *Verb.* $C_{10}H_{23}J_3S_2Hg = (C_2H_5)(C_4H_9)S_2 \cdot HgJ_2 \cdot C_4H_9J$, aus Mercuriäthylmercaptidnitrit und n. Butyljodid, dunkle, zähe Fl. — *Verb.* $C_{12}H_{27}J_3S_2Hg = (C_2H_5)(C_5H_{11})S_2 \cdot HgJ_2 \cdot C_5H_{11}J$, aus Mercuriäthylmercaptidnitrit u. Isoamyljodid, zähe Fl. — *Verb.* $C_4H_{11}J_3S_2Hg = (CH_3) \cdot (C_2H_5)S_2 \cdot HgJ_2 \cdot CH_3J$, aus Mercuriäthylmercaptidnitrit u. CH_3J, gelbliche Krystalle, F. 84—85°. — Nitrat, $(CH_3)(C_3H_7)S_2 \cdot Hg(NO_3)_2 \cdot C_3H_7NO_3 \cdot C_3H_6O$, aus dem Jodid und $AgNO_3$ in Aceton, zähe Fl. — Nitrat, $(C_2H_5)_2S_2 \cdot Hg(NO_3)_2 \cdot C_3H_7NO_3 \cdot C_3H_6O$, zähe Fl. — *Verb.* $C_6H_{15}J_3S_2Hg = (C_2H_5)_2S_2 \cdot HgJ_2 \cdot C_2H_5J$, aus Äthylsulfid, HgJ_2 u. C_2H_5J bei 3-stünd. Erhitzen auf dem Wasserbade, gelbe Krystalle aus Aceton und Ä., F. 110°; wurde von Hilditch und Smiles (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1397; C. **1907**. II. 1322) als *Verb.* $(C_2H_5)_2S \cdot HgJ_2 \cdot C_2H_5J$ beschrieben. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 603—12. Juni. [28/2.] Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) Franz.

A. Colani, *Uranylkaliumoxalate.* Bekannt sind bisher drei Verbb. des Uranyl- und Kaliumoxalats, nämlich $K_2(UO_2)_2(C_2O_4)_3 \cdot 4$ oder $3{,}5H_2O$, $K_2(UO_2)(C_2O_4)_2 \cdot 3$ oder $3{,}5H_2O$ und $K_2(UO_2)_2(C_2O_4)_5 \cdot 10H_2O$. Das Studium des Systems: W., Uranyloxalat, neutrales Kaliumoxalat bei 15 und 50° führte zu den Bildungsbedingungen dieser Verbb. Es wurden folgende Umwandlungspunkte, bezogen auf wasserfreie Salze und 100 g Lsg., erhalten:

Lsg. bei 15°		Feste Phase	Lsg. bei 50°		Feste Phase
$UO_2C_2O_4$	$K_2C_2O_4$		$UO_2C_2O_4$	$K_2C_2O_4$	
0,47	0	$UO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$	1,00	0	$UO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$
1,34	0,42	$K_2(UO_2)_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$	3,45	1,11	$K_2(UO_2)_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$
3,89	1,83	$K_2(UO_2)(C_2O_4)_2 \cdot 3{,}5H_2O$	9,82	4,83	$K_2(UO_2)(C_2O_4)_2$
3,76	1,85	$K_2(UO_2)_2(C_2O_4)_5 \cdot 10H_2O$	9,59	5,61	$K_2(UO_2)_2(C_2O_4)_5 \cdot 10H_2O$
0,10	24,30	$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	1,22	32,65	$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$
0	24,09		0	32,75	

Aus diesen Werten ergibt sich die Existenz des bisher noch nicht bekannten wasserfreien Salzes, $K_2(UO_2)(C_2O_4)_2$, das Hydrat mit 3 Mol. W. bildet sich bei gewöhnlicher Temp. nicht, scheint aber unterhalb 50° zu existieren. Aus den dieses System wiedergebenden Kurven ersieht man, daß die Löslichkeit des Uranyloxalats im Kaliumoxalat sofort und beträchtlich steigt. Letzteres zeigt die B. komplexer Moleküle an, trotzdem ist in keiner der obigen Verbb. das Uranylradikal maskiert.

Chemisch sind diese Verbb. in Lsg. daher eher als Doppelsalze zu betrachten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 123—25. [31/7.*].) DÜSTERBEHN.

A. Clementi, *Synthese des neuen Tripeptids Glykocyamylglycylglycin.* Die Darst. dieses auch als *Guanidodiglycylglycin* zu bezeichnenden Körpers $NH_2 \cdot C(=NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ erfolgte, analog der des Guanidoglycylglycins (Gazz. chim. ital. **45**. I. 56; C. **1915**. I. 1110), durch Einw. von Diglycylglycin auf Cyanamid in Ggw. von NH_3 in etwa 10 Tagen. Schöne Nadeln, swl. in W. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 806—8. 18/6. Rom. Inst. f. physiol. Chemie der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

James Charles Philip und **Arthur Bramley**, *Die Einwirkung von Wasser auf Cuprithiocyanat* (vergl. Journ. Chem. Soc. London **103**. 795; C. **1913**. II. 758). Aus $CuCl_2$ u. überschüssigem KCNS dargestelltes *Cuprithiocyanat* wird durch W. innerhalb 19—20 Tagen zu Cuprothiocyanat zers. Von den anderen Prodd. werden CO_2 und HCN durch einen CO_2-freien Luftstrom in vorgelegtes $AgNO_3$ u. $Ba(OH)_2$ geführt, während NH_3, Harnstoff und die SS. (HCNS und H_2SO_4) im Reaktionsgemisch bestimmt werden. Bei Anwendung von Kupferacetat entsteht auch Cyan. Die erhaltenen quantitativen Ergebnisse lassen sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:

$$8\,Cu(CNS)_2 + 6\,H_2O = 8\,CuCNS + 7\,HCNS + CO_2 + NH_3 + H_2SO_4,$$
$$6\,Cu(CNS)_2 + 4\,H_2O = 6\,CuCNS + 5\,HCNS + HCN + H_2SO_4,$$
$$14\,Cu(CNS)_2 + 8\,H_2O = 14\,CuCNS + 12\,HCNS + C_2N_2 + 2\,H_2SO_4,$$
$$16\,Cu(CNS)_2 + 11\,H_2O = 16\,CuCNS + 14\,HCNS + CO_2 + CO(NH_2)_2 + 2\,H_2SO_4.$$

(Journ. Chem. Soc. London **109**. 597—603. Juni. [29/5.] London. Imperial College of Science and Technol.) FRANZ.

G. Calcagni, *Einwirkung der Ureide auf Diazoessigester.* (III. Mitteilung.) (II. Mitt.: Gazz. chim. ital. **45**. II. 362; C. **1916**. I. 607.) Ebenso wie in den vorhergehenden Mitteilungen hat Vf. jetzt für einige Ureide die H'-Ionenkonzentrationen mit Hilfe der Katalyse des Diazoessigesters bestimmt. *Harnsäure*, *Theobromin* u. *Kaffein* sollten miteinander verglichen werden, doch war wegen der begrenzten u. verschiedenen Löslichkeit der drei Substanzen nur eine qualitative Prüfung möglich. Kaffein zeigte gar keine Einw. auf Diazoessigester. Aus den qualitativen Verss. für die beiden anderen Verbb. kann man schließen, daß, wenn ihre Löslichkeit etwas größer wäre und eine Best. der Konstanten zuließe, Harnsäure eine höhere und Theobromin eine niedrigere Konstante haben würden. Für die übrigen untersuchten Verbb. ergaben sich folgende Werte für die Dissoziationskonstanten (K) und die H'-Ionenkonzentrationen (C_H) *Alloxan*: $K = 0{,}03542$, $C_H = 0{,}000920$. *Alloxantin:* $K = 0{,}0006331$, $C_H = 0{,}00001644$. *Parabansäure*: $K = 0{,}04025$, $C_H = 0{,}001045$. Ferner wurden folgende Werte der spezifischen Leitfähigkeiten bei 25° bestimmt, von denen die Leitfähigkeit des W. ($1{,}1 \times 10^{-6}$) nicht abgezogen ist. *Alloxan*: $1{,}27 \times 10^{-5}$. *Alloxantin:* $1{,}13 \times 10^{-5}$. *Harnsäure*: $1{,}13 \times 10^{-6}$. *Theobromin:* $4{,}27 \times 10^{-8}$. *Kaffein*: $7{,}90 \times 10^{-10}$. Die Leitfähigkeit des Kaffeins fällt also fast mit der des reinen W. zusammen. Aus den Verss. dieser Arbeit ergibt sich, daß die untersuchten Ureide, mit Ausnahme des Kaffeins, Pseudosäuren sind, welche Wasserstoffionen geben und dementsprechend Diazoessigester zers. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 643—48. [7/5.*] Asti. Chem. Lab. d. Techn. Inst.) POSNER.

John Norman Collie, *Eine Raumformel für Benzol.* Teil II. Ordnet man die nach der in Teil I. (Journ. Chem. Soc. London **71**. 1013; C. **97**. II. 615) auf-

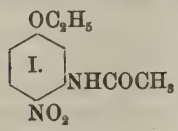
gestellten dynamischen Raumformel vorgestellten *Benzol*molekeln symmetrisch an, so entsteht ein reguläres, oktaedrisches Raumgitter. Da nun die Anziehungspunkte der einzelnen C nicht genau in Richtung der Tetraederecken liegen, und die ungesättigten Anziehungspunkte der 6 C nicht genau auf den Mittelpunkt der Molekel gerichtet sind, so muß, da das Benzol im rhombischen System krystallisiert, Verkürzung oder Streckung einer Achse der Molekel eintreten. Durch Ausziehung einer Achse auf 1,12 erhält man ein rhombisches Achsenverhältnis von 0,893 : 1 : 0,786, während das des Benzols 0,891 : 1 : 0,799 ist. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 561—68. Mai. [13/3.] London, Gover Street. Univ. College. Chem. Lab.) FRANZ.

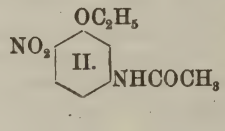
G. **Ponzio**, *Über Azohydroxamsäuren.* II. Mitteilung. (I. Mitt.: Gazz. chim. ital. **45**. II. 12; C. **1915**. II. 885.) Vf. hat die Rk., nach der aus dem Phenyldiazoniumsalz des Trinitromethans die Phenylazoformhydroxamsäure entsteht, auf andere Aryldiazoniumsalze ausgedehnt und hat das früher Mitgeteilte bestätigt gefunden. Die genannten Salze entstehen aus dem Kaliumsalz des Trinitromethans und dem entsprechenden Aryldiazoniumacetat in verd. wss. Lsg.; sie sind gelb und fast unl. in W. und Ä. In Ä. bei Ggw. von etwas W. gehen sie aber mehr oder weniger langsam unter Entw. von nitrosen Gasen in Lsg. und liefern so die Arylazoformhydroxamsäuren.

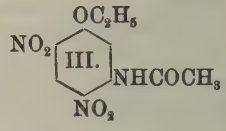
p-Tolylazoformhydroxamsäure, $C_8H_9O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NHOH$. Aus dem p-Tolyldiazoniumsalz des Trinitromethans mit feuchtem Ä. Hellgelbliche Prismen aus A., F. 102°, zll. in w. A., l. in k. Bzl., Chlf. und Aceton, wl. in Lg. und Ä., zwl. in sd. W. Unverändert l. in konz. H_2SO_4 und HNO_3. Liefert bei der Destillation mit Natronlauge *p-Tolylazid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3$. — *o-Chlorphenylazoformhydroxamsäure*, $C_7H_6O_2N_3Cl = Cl \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NHOH$. Aus dem o-Chlorphenyldiazoniumsalz des Trinitromethans mit feuchtem Ä. Weiße Nadeln aus PAe., F. 71°, zll. in w. Lg., l. in k. Aceton, Ä., Chlf., Bzl., sll. in w. A. Liefert bei der Destillation mit Natronlauge *o-Chlorphenylazid*, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot N_3$. — *2,4-Dichlorphenylazoformhydroxamsäure*, $C_7H_5O_2Cl = Cl_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot CO \cdot NHOH$. Aus dem 2,4-Dichlorphenyldiazoniumsalz des Trinitromethans mit feuchtem Ä. Weiße, gelblich schimmernde Nadeln aus Alkohol, F. 95°, ll. in heißem Alkohol, wl. in Lg. und PAe., zwl. in siedendem Wasser, löslich in kaltem Chlf. und Bzl. Liefert bei der Destillation mit verdünnter Natronlauge *2,4-Dichlorphenylazid*, $C_8H_3N_3Cl_2 = Cl_2C_6H_3 \cdot N_3$. Gelbliche Nadeln aus A., F. 54—55°, ll. in h. A., sll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Entsteht auch aus 2,4-Dichloranilin durch Diazotieren und Behandeln mit Hydroxylamin. — *2,4,6-Tribromphenylazoformhydroxamsäure*, $C_7H_4O_2N_3Br_3 = Br_3C_6H_2 \cdot N : N \cdot CO \cdot NHOH$. Aus dem 2,4,6-Tribromphenyldiazoniumsalz des Trinitromethans mit feuchtem Ä. Weiße, gelblich schimmernde Prismen aus CCl_4, F. 171—172°, wl. in w. A., Lg. und CCl_4, wl. in Ä., l. in k. Aceton u. Bzl. Liefert sowohl bei der Destillation mit verd. Natronlauge, als auch bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. nur Tribromanilin. — *2,4,6-Tribromphenylazid*, $Br_3C_6H_2N_3$, entsteht aus Tribromanilin durch Diazotieren und Behandeln mit Natriumazid. Weiße Nadeln aus A., F. 72°. Ist mit Wasserdampf flüchtig (vgl. FORSTER, FIERZ, Journ. Chem. Soc. London **91**. 1952; C. **1908**. I. 527). Das *o-Tolyldiazoniumsalz des Trinitromethans* liefert mit feuchtem Ä. *3-Nitro-o-kresol*, $C_6H_3(CH_3)^1(OH)_2(NO_2)^3$. Krystalle aus verd. A., F. 69°. (Gazz. chim. ital. **46**. II. 56—60. 1/7. [24/4.] Turin. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Frédéric Reverdin und **J. Lokietek**, *Über das m-Phenetidin und einige seiner Derivate.* II. Teil. (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 406; C. **1916**. I. 558. 1143.) Das Acetyl-m-phenetidin liefert bei der Nitrierung drei Nitroderivate, das Nitro-4-, Nitro-6- und Dinitro-4,6-m-phenetidin. — Trägt man in eine durch

Eis gekühlte Lsg. von Acetyl-m-phenetidin in 5 Tln. Eg. bei 0—5° 5 Tle. HNO_3, D. 1,4 oder 1,5, ein, läßt die Temp. sodann auf etwa 30° oder bis zum Beginn der Entw. nitroser Dämpfe steigen, so erhält man beim Eingießen in Eiswasser ein Gemisch der beiden Mononitroderivate, in welchem das Nitro-4-m-acetylphenetidin vorwiegt; letzteres wird dem getrockneten Reaktionsprod. durch sd. Lg. entzogen. Die gleichen Prodd. erhält man, wenn man 2 Tle. HNO_3, D. 1,5, vorsichtig bei 0 bis 5° in eine Lsg. von 1 Tl. Acetyl-m-phenetidin in 6 Tln. H_2SO_4 einträgt und nach $^1/_4$-stünd. Stehen auf Eis gießt. Wenn es sich in erster Linie um Darst. des Nitro-4-acetyl-m-phenetidins handelt, kann man auch $^1/_2$ Tl. HNO_3, D. 1,5, bei 5 bis 10° in eine Lsg. von 1 Tl. Acetyl-m-phenetidin in 5 Tln. Essigsäureanhydrid eintragen und die M. nach 5—10 Min. langem Stehen in Eiswasser gießen. *Nitro-4-acetyl-m-phenetidin*, $C_{10}H_{12}O_4N_2$ (I.), nahezu farblose Nadeln aus A., F. 95°, unl. in W., l. in sd. Lg., leichter in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Liefert bei $^1/_2$-stünd. Erhitzen mit 2—3 Tln. konz. H_2SO_4 oder HCl auf dem Wasserbade das entsprechende *Nitro-4-m-phenetidin*, citronengelbe Nadeln aus verd. A., F. 105 bis 106°; ll. in allen üblichen Lösungsmitteln, ausgenommen W. Die Konstitution des Nitro-4-acetyl-m-phenetidins und des Nitro-4-m-phenetidins ergibt sich aus dem Übergang des ersteren in das bekannte Nitro-4-acetyl-m-aminophenol vom F. 262 bis 263° durch Entäthylierung mittels $AlCl_3$ in Toluollsg.







Nitro-6-acetyl-m-phenetidin, $C_{10}H_{12}O_4N_2$ (II.), schwach gelbliche Nadeln aus h. W., F. 147°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, ausgenommen Lg., l. in h. W. Wird durch h. 15%ig. HCl zum *Nitro-6-m-phenetidin*, weiße Nadeln aus verd. A., F. 122—123°, unl. in Lg., swl. in W., verseift. Die Konstitution der beiden Verbb. ergibt sich aus der B. des Äthyläthers des Nitro-6-resorcins, F. 130—131°, durch Zers. der Diazoverb.

Zur Darst. des Dinitro-4,6-acetyl-m-phenetidins kann man das Acetyl-m-phenetidin oder dessen Mononitroderivate nitrieren. Zweckmäßig löst man 7 g Acetyl-m-phenetidin in 40 ccm H_2SO_4 von 60° Bé., trägt vorsichtig bei 0° 16 ccm HNO_3, D. 1,5, ein, läßt $^1/_4$ Stde. stehen, gießt in Eiswasser, trägt das getrocknete und pulverisierte Nitroprod. in 2,5 Tle. durch Kochsalz und Eis abgekühlte HNO_3, D. 1,5, ein, läßt die Temp. auf 10° steigen u. gießt in Eiswasser. *Dinitro-4,6-acetyl-m-phenetidin*, $C_{10}H_{11}O_6N_3$ (III.), nahezu farblose Nadeln aus Aceton oder Bzl., F. 125°, schwerer l. in A., als die Mononitroderivate. Durch sd., 50%ig. HCl wird die Verb. zum *Dinitro-4,6-m-phenetidin*, citronengelbe Nadeln aus verd. A., F. 169 bis 170°, verseift. Beim einstünd. Erhitzen des Dinitroacetylphenetidins mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade erhält man ein Gemisch von Dinitrophenetidin u. Dinitro-4,6-m-aminophenol, F. 231°, während durch 12-stünd. Einw. von 3 Tln. kalter, konz. H_2SO_4 lediglich die Acetylgruppe verseift wird. — Die keineswegs theoretischen Ausbeuten an Mononitroderivaten lassen darauf schließen, daß bei der Nitrierung des Acetyl-m-phenetidins noch andere Prodd. entstehen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 252—59. Juli. [8/4.]; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **42**. 47 bis 55. 15/7. Genf. Lab. f. org. Chemie d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Paal, *Über 1,1-Diarylglycerine.* (Unter Mitwirkung von **Kurt Zahn** und **Max Kinscher**.) Vf. untersuchte das Verhalten des *Diphenylglycerins* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1819; C. **1907**. II. 47), das *1,1-Ditolyl-* und *1,1,Dibenzyl-*

glycerin. Die Acetylierung und Benzoylierung des Diphenylglycerins ergab die entsprechenden Diacylderivate. Mit $KMnO_4$ liefert Diphenylglycerin *Benzophenon* und *Glykolaldehyd*, bezw. *Glykolsäure.* Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 spaltet Diphenylglycerin W. ab unter B. krystallisierter und öliger Anhydroverbb., die Keton-, bezw. Aldehydcharakter zeigen. Aus dem Gemisch dieser Anhydroverbb. wurden kleine Mengen einheitlicher Verbb. als Oxime oder Semicarbazone isoliert. Die Oxydation dieser Dehydratationsprodd. des Diphenylglycerins ergab überwiegend *Benzophenon* neben einem Gemisch höhermolekularer SS., die sich über die Ca-Salze trennen ließen. Die SS. waren weder mit o-Benzoylbenzoesäure, noch mit o-Benzoylphenylessigsäure identisch. Aus den krystallisierten und öligen Anhydroverbb. wurde das Oxim einer Dianhydroverb., $C_{15}H_{12}O$, isoliert. Aus dem krystallinischen Anteil konnte das Semicarbazon einer Monoanhydroverb., $C_{15}H_{14}O_2$, gefaßt werden neben dem Semicarbazon der Dianhydroverb., $C_{15}H_{12}O$. Die Dest. der Dehydratationsprodd. lieferte ein Destillat mit Aldehydcharakter; es war ein Gemisch; durch Zerlegen der Bisulfitverbb. und wiederholtes Umkrystallisieren wurden kleine Mengen einer Verb. $C_{15}H_{14}O_2$ (*Monoanhydrid des Diphenylglycerins*) erhalten. Auch das Destillat des öligen Anteiles lieferte eine krystallisierte Bisulfitverb., aus der durch Zerlegen usw. ein Aldoxim vom F. 138—141° gewonnen wurde. Es bestand aus dem Oxim der Dianhydroverb. und geringen Mengen des Oxims der Monoanhydroverb. Ein anderer Teil des aus der Bisulfitverb. regenerierten Öles schied allmählich eine neutrale krystallinische Verb. aus (F. 169—171° aus A.), die als ein Umwandlungsprod. des ursprünglichen Aldehyds aufzufassen ist. — *1,1-Diphenylglycerin* (vgl. l. c.); bei Verwendung von 5 g Glycerinsäuremethylester auf 5 g Mg, 32,1 g Brombenzol und 80 g Ä. betrug die Ausbeute an Diphenylglycerin 60%; alkoh. NH_3 wirkt bei 210° nicht ein. — *1,1-Diphenylglycerin-2,3-diacetat*, $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(OCOCH_3)CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$, erhalten durch Zutropfenlassen von Acetylchlorid (mehr als 3 Mol.) zur Pyridinlsg. von Diphenylglycerin unter Kühlung, bezw. durch Erhitzen von Diphenylglycerin mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid während $^3/_4$ Stdn.; Blättchen oder Nadeln (aus wss. A.); F. 129—131°; sll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, besonders in der Wärme; fast unl. in W. und PAe.; Nadeln (aus Bzl.-PAe.); Tafeln (aus absol. A.); Prismen (aus ätherhaltigem wss. A.). — *1,1-Diphenylglycerin-2,3-dibenzoat*, $(C_6H_5)_2C(OH)CH(OCOC_6H_5)CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$, B. analog aus Diphenylglycerin in Pyridin und Benzoylchlorid; Nädelchen (aus Bzl.-PAe.); F. 180°; fast unl. in W. und PAe.; swl. in Ä.; ll. in Aceton, Eg., Bzl., Pyridin, sd. Methylalkohol und A. — Die Oxydation von Diphenylglycerin in Acetonlsg. mit $KMnO_4$ (entsprechend 2 Atomen O) ergab *Glykolaldehyd*, *Benzophenon* und *Glykolsäure.* — Wird Diphenylglycerin mit 10 Tln. 20%ig. H_2SO_4 $^1/_4$ Stde. gekocht, so verwandelt es sich in ein in W. fast unl. Öl, das bei 0° teilweise krystallisiert; die öligen Anteile lassen sich aus der M. mit k. wss. A. herauslösen. — Krystallisierende Dehydratationsprodd.: Die Ausbeute beträgt ca. 15—20% vom Gewicht des Diphenylglycerins; F. 113—117° unscharf; ll. in organischen Lösungsmitteln, PAe. ausgenommen. Aus dem Rohprod. in wenig Aceton krystallisieren nach Zusatz von A. und etwas W. Nadeln, F. 135—136° bei langsamem Erhitzen, F. 142° bei raschem Erhitzen; sie hatten die annähernd einer *Verb.* $C_{30}H_{26}O_3$ entsprechende Zus. Die Acetylierung des Rohprod. lieferte ein aromatisch riechendes Öl. — *Oxim einer Dianhydroverb.*, $C_{15}H_{13}ON$, aus der alkoh. Lsg. des krystallinischen Rohprod. mit $NH_2OH\cdot HCl + Na_2CO_3$; Nadeln aus A., Täfelchen aus Bzl.-PAe.; F. 109—111°. In der Mutterlauge waren größere Mengen eines niedriger schm. Oximgemisches enthalten. — *Semicarbazon einer Monoanhydroverb. des Diphenylglycerins*, $C_{16}H_{17}O_2N_3$, aus der alkoh. Lsg. der krystallinischen Dehydratationsprodd. mit Semicarbazidchlorhydrat und Na_2CO_3 in der Wärme; Kryställchen aus verd. A.; F. 207—208° unter Zers.; wl. in h. W., k. A., Aceton

und Bzl.; ll. in h. wss. A., sd. Aceton und Eg. Aus der wss. alkoh. Mutterlauge wurde ein Semicarbazon vom F. 158—160° isoliert; es stellte ein Gemisch dar von viel Semicarbazon der Dianhydroverb. mit wenig von der der Monoanhydroverb. In dem Gemisch der krystallinischen Dehydratationsprodd. sind mindestens 3—4 verschiedene, mit Semicarbazid reagierende Anhydroverbb. enthalten. — Bei der Oxydation des krystallinischen Rohprod. mit $KMnO_4$ bildeten sich bedeutende Mengen *Benzophenon;* daraus läßt sich schließen, daß in dem Anhydrisierungsgemisch Verbb. enthalten sein müssen, in denen noch die offene Kette des ursprünglichen Glycerinrestes vorhanden ist. Aus dem bei der Oxydation entstehenden Säuregemisch konnte durch Behandeln mit Bzl. und Überführen der in Bzl. l. und unl. Anteile in die Ca-Salze und Zers. der letzteren eine S. vom F. 155—157° und eine S. vom F. 144—147° isoliert werden.

Flüssige Dehydratationsprodd.: Unl. in k. W., swl. in PAe., sll. in allen anderen organischen Mitteln; sie zeigen die Zus. $C_{30}H_{26}O_3$, also die eines aus 2 Mol. Diphenylglycerin durch Austritt von 3 Mol. W. entstandenen Anhydrids. Wahrscheinlich bestehen sie aber nicht aus dieser hochmolekularen Verb., sondern aus annähernd gleichen Mengen von Mono- und Dianhydroverbb. — Bei der Oximierung des fl. Rohprod. in alkoh.-wss. Lsg. wurde das *Oxim einer Dianhydroverb. des Diphenylglycerins,* $C_{15}H_{13}ON$, erhalten; Nadeln aus verd. A.; F. 109—110°; l. in verd. NaOH, wird daraus durch CO_2 oder verd. Essigsäure unverändert abgeschieden. Es gelang ferner, aus dem Reaktionsprod. durch Ausschütteln mit Ä. und Einw. von NaOH ein *Oxim vom F. 141—143°* (aus verd. A.) zu isolieren; verwandelt sich nach 2 Tagen in ein grünliches Öl. Möglicherweise liegt ein Aldoxim vor, das in das entsprechende Nitril übergeht. — Durch Einw. von Semicarbazid auf das fl. Rohprod. konnten geringe Mengen des oben beschriebenen *Semicarbazons* vom F. 206—207° isoliert werden. Die Hauptmenge krystallisierte nicht. — Die Oxydation mit $KMnO_4$ lieferte reichliche Mengen *Benzophenon* neben einem Gemisch zum Teil leicht veränderlicher SS., die mit denen bei der Oxydation der krystallinischen Anhydrisierungsprodd. auftretenden nicht identisch waren. — Die durch Dest. der festen und fl. Dehydratationsprodd. des Diphenylglycerins erhaltene Fraktion vom Kp_{20} 176—178° (53% der angewandten Substanz) zeigte die Eigenschaften eines Aldehyds und bestand aus einem Gemisch, dessen Zus. zwischen der einer Mono- und Dianhydroverb. des Diphenylglycerins liegt. Mit $NaHSO_3$ reagierte ein Teil des Öles unter B. einer krystallinischen Bisulfitverb. Das nach Zers. mit S. gewonnene Öl krystallisierte zum Teil. Nach Entfernen des öligen Teiles mit PAe., Lösen des Rückstandes in Bzl. und Überschichten mit PAe. krystallisierten Nadeln vom F. 158—161° aus. Durch fraktionierte Krystallisation der Nadeln aus verd. A. wurde schließlich die *Monoanhydroverb. des Diphenylglycerins,* $C_{15}H_{14}O_2$, gewonnen; Nadeln (aus Aceton-PAe.); F. 181—183°; färbt nicht fuchsinschweflige S., im Gegensatz zu dem aus der Bisulfitverb. regenerierten Öl. — Die aus den fl. Dehydratationsprodd. gewonnene Fraktion vom $Kp._{30}$ 200—205° färbte fuchsinschweflige S. rot und gab mit $NaHSO_3$ ein krystallinisches, öldurchtränktes Additionsprod. Der mit Bisulfit nicht reagierende ölige Anteil lieferte ein Oxim, F. 138—141° aus Bzl.-PAe., wahrscheinlich ein Gemisch von Oximen der Mono- und Dianhydroverb. Das aus der Bisulfitverb. mit S. regenerierte Öl lieferte aus A. ein krystallinisches Pulver, das aus Bzl.-PAe. Nadeln vom F. 169 bis 171° lieferte. Die Nadeln sind unl. in Alkali, reduzieren nicht ammoniakalische Silberlsg. und wirken nicht auf fuchsinschweflige S. ein; die Lsg. in Aceton wird durch $KMnO_4$ bei Zimmertemp. nicht angegriffen. Die Substanz enthält also keine Aldehydgruppe und auch nicht mehr die offene Kette des Glycerinrestes. — *racem. 1,1-p-Ditolylglycerin,* $(CH_3C_6H_4)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$, erhalten durch tropfenweise Zugabe von 5 g Glycerinsäuremethylester in Bzl.-Ä. zu der aus 5 g Mg und

35,6 g p-Bromtoluol in Ä. dargestellten Mg-Verb. (als Nebenprod. entsteht *Ditolyl*); weiße Nadeln (aus verd. A.); F. 116—117°; swl. in k. W. und PAe.; mäßig l. in CS_2; etwas leichter l. in Ä. und k. Bzl.; ll. in A., Aceton, Chlf., Eg. und Essigester in der Wärme. — *racem. 1,1-Dibenzylglycerin*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(OH)CHOH \cdot CH_2OH$, B. analog aus 5 g Mg, 26,5 g Benzylchlorid und 5 g Glycerinsäuremethylester (Nebenprod.: *Dibenzyl*); Nadeln, F. 93—94°; die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen denen des Tolylderivates. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1567—83. 22/7. [6/6.] Lab. f. angew. Chem. Univ. Erlangen u. Leipzig.) SCHÖNFELD.

C. Paal, *Über diarylsubstituierte Sorbite und Dulcite* (vgl. vorst. Ref.). Die in Gemeinschaft mit **Carl Küster** ausgeführten Verss. über die Einw. von p-Tolylmagnesiumbromid und Benzylmagnesiumchlorid auf Tetraacetyl-d-glykonsäurelacton führten zum *1,1-p-Ditolylsorbit* (I.) und zum *1,1-Dibenzylsorbit*. Mit **Carl Roth** wurden in analoger Weise aus dem Tetraacetyl-d-galaktonsäurelacton *1,1-p-Ditolyldulcit* (II.) und *1,1-Dibenzyldulcit* gewonnen.

I. $(CH_3C_6H_4)_2(OH) \cdot \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - CH_2OH$ II. $(CH_3C_6H_4)_2C(OH) \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} \cdot CH_2OH$

III. $(C_6H_5)_2C - \overset{\overset{O}{|}}{\underset{OH}{\overset{H}{C}}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - CH_2OH$ IV. $C_6H_5)_2C(OH) \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - CH_2OH$

Während man von der rechtsdrehenden d-Glucose über die d-Glykonsäure, ihr Lacton und Acetolacton zu den ebenfalls rechtsdrehenden 1,1-Diarylsorbiten gelangt, findet beim Übergang von der rechtsdrehenden l-Arabinose über die Zwischenglieder zu den Diarylarabiten (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3543; C. **1912**. I. 126) zweimalige Umkehrung der Drehungsrichtung statt. Dasselbe findet beim Übergang von der d-Galaktose in Diarylhexite statt. PAAL und WEIDENKAFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2827; C. **1906**. II. 1183) haben daher die aus dem linksdrehenden Acetonlacton der d-Galaktonsäure hervorgehenden Diphenylhexit *Diphenylgalaktohexit*, nicht *Diphenyldulcit* genannt. Berücksichtigt man aber, daß derartige Umkehrungen der Drehungsrichtung, z. B. beim Übergang der l-Arabinose und d-Galaktose in deren entgegengesetzt drehenden SS. ohne Änderung der sterischen Konfiguration stattfinden können, so liegt kein Grund zur Annahme einer räumlichen Umlagerung beim Übergang vom Acetolacton zum Hexit vor, und die Verbb. können daher als Diaryldulcite bezeichnet werden. — *1,1-Diphenyldulcit* zerfällt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in *Benzophenon* und ein aliphatisches Oxydationsprod. Durch Acetylierung und Benzoylierung des Diphenyldulcits entsteht das Pentaacetyl-, bezw. das Dibenzoylderivat. Verd. SS. führen den rechtsdrehenden Diphenyldulcit in eine linksdrehende *Anhydroverb.*, $C_{18}H_{20}O_5$, über. Diese Verb. liefert auch nach längerem Erwärmen mit verd. HNO_3 kein Benzophenon; sie ist als *1,1-Diphenyl-2,3-dihydroxy-4-äthyldioltetrahydrofuran* (III) aufzufassen.

Tetraacetyl-d-glykonsäurelacton wurde durch Acetylierung der über das Ca-Salz gereinigten d-Glykonsäure hergestellt; $[\alpha]_D^{20} = +94{,}28°$ (0,6667 g in 27,39 g Bzl.). — *1,1-p-Ditolylsorbit* (I.), erhalten durch Zugabe von 5,5 g Acetolacton in Bzl. zu dem aus 4,9 g Mg in 100 ccm Ä. und 37 g p-Bromtoluol hergestellten Tolylmagnesiumbromid, Zers. des Reaktionsprod. mit 25%ig. H_2SO_4 unter Eiszusatz usw. Neben Ditolylsorbit bildet sich bei der Rk. etwas *Ditolyl* und viel *Methyl-p-ditolylcarbinol*. Die Ausbeute an Ditolylsorbit betrug 8—10%; Nadeln (aus Essigester, dann aus sd. W.); F. 169,5—170°; fast unl. in PAe.; wl. in W., Ä., Bzl. und

A. in der Kälte; ll. in Methylalkohol und A., Aceton und Essigester in der Wärme; 100 Tle. W. lösen bei Zimmertemp. 0,333 Tle., 100 Tle. A. 0,89 Tle. Ditolylsorbit; $[\alpha]_D^{20} = +97{,}1^0$ (0,0832 g in 20,59 g A., $l = 2$); $[\alpha]_D^{20} = +97{,}24^0$ (0,1222 g in 45,53 g A.). — Verss. zur Darst. von o-Ditolylsorbit aus dem Acetolacton und o-Tolylmagnesiumbromid schlugen fehl; es bildete sich dagegen viel *Methyl-o-ditolylcarbinol*. — *1,1-Dibenzylsorbit*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(OH)(CHOH)_4CH_2OH$, B. analog aus 4,9 g Mg, 30 g Benzylchlorid und 5,5 g Acetolacton in Bzl.; farblose Prismen (aus Essigester-PAe., darauf aus sd. W.) oder Nadeln; F. 146—147°; fast unl. in PAe.; wl. in k. W., A., Ä.; leichter l. in Essigester, A. und W. in der Wärme; 100 Tle. W. lösen bei Zimmertemp. 0,039 Tle. und 100 Tle. A. 0,89 Tle.; ist opt.-inakt. Beide Sorbite werden von ammoniakalischer Silberlsg. und FEHLINGscher Lsg. nicht angegriffen. — Das aus der über das Ca-Salz gereinigten S. dargestellte *Tetraacetylgalaktonsäurelacton* zeigte $[\alpha]_D^{20} = -8{,}5^0$. Ein aus käuflicher S. durch Acetylierung bei möglichst niederer Temp. gewonnenes Prod. gab $[\alpha]_D^{20} = -15{,}8^0$. — *1,1-Diphenyldulcit* (IV., vgl. l. c.), $[\alpha]_D^{20} = +76{,}4^0$ (0,0802 g in 22,66 g Essigester). — *1,1-Diphenyl-2,3,4,5,6-pentaacetyldulcit*, $(C_6H_5)_2C(OH)(CHOCOCH_3)_4CH_2OCOCH_3$, erhalten durch Zutropfenlassen von 6 Mol. Acetylchlorid zur Pyridinlsg. von Diphenyldulcit unter Kühlung; Nadeln (aus der h. alkoh. Lsg. mit W., darauf aus verd. A.); F. 151°; unl. in PAe.; swl. in k. W.; ll. in h. A., Essigester, Bzl.; $[\alpha]_D^{20} = +14{,}6^0$ (0,2494 g in 36,37 g absol. A.). — *1,1-Diphenyldibenzoyldulcit*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_5H_9O_3(OCOC_6H_5)_2$, erhalten 1. durch Zutropfenlassen von 1,6 Tln. Benzoylchlorid zur Lsg. des Hexits in Pyridin; 2. durch Schütteln von Diphenyldulcit in wss. Aceton mit Benzoylchlorid und NaOH; 3. durch Erhitzen des Hexits mit 3 Tln. Benzoesäureanhydrid auf 100—110°; Nadeln (aus A.), F. 172—173°; fast unl. in W. und PAe.; ll. in A. und Bzl., namentlich in der Wärme; $[\alpha]_D^{18} = +64{,}7^0$ (0,07 g in 15 g absol. A.). — Die Oxydation von Diphenyldulcit in Acetonlsg. mit $KMnO_4$ ergab *Benzophenon* und aliphatische Oxydationsprodd., die nicht näher definiert wurden. — *Anhydro-1,1-diphenyldulcit* (wahrscheinlich Formel III.), erhalten durch Erwärmen einer h. wss. Lsg. von Diphenyldulcit mit etwas konz. HNO_3, HCl oder H_2SO_4; tafelförmige Krystalle (aus W.); enthält 4 Mol. Krystallwasser, die es über 100° verliert; F. (der wasserfreien Verb.) 108—111°; ll. in A., Eg., Aceton und h. Essigester; mäßig l. in k. W. und Ä.; fast unl. in PAe.; $[\alpha]_D^{20}$ der wasserhaltigen Verb. $= -133{,}2^0$ (0,244 g in 25 g W.); $[\alpha]_D^{20}$ der wasserfreien Substanz $= -82{,}1^0$ (0,534 g in 25 g W.). — *1,1-p-Ditolyldulcit* (II.), erhalten durch Einw. des Acetolactons in Bzl. auf 14 Mol. Tolylmagnesiumbromid (aus 5,5 g Mg, 37,5 g p-Bromtoluol in Ä. unter Zusatz von etwas Jod; 5 g Acetolacton); Nadeln (aus h. W. oder aus h. Essigester-PAe.); F. 194—196°; unl. in PAe.; wl. in k. W., Ä. und Bzl.; mäßig l. in h. W., leichter in sd. A. und Essigester; $[\alpha]_D^{20}$ in absol. A. $= +49{,}45^0$ (0,113 g in 25 g A.); $[\alpha]_D^{20}$ in 30%ig. Essigsäure $= +59{,}68^0$ (0,1305 g in 25 g Essigsäure); $[\alpha]_D^{20}$ in 90%ig. Essigsäure $= +68{,}44^0$ (0,184 g in 25 g S.); $[\alpha]_D^{20}$ in Eg. $= +58{,}76^0$ (0,113 g in 25 g Eg.). — *1,1-Dibenzyldulcit*, $(C_6H_5CH_2)_2C(OH)(CHOH)_4CH_2OH$, B. analog aus dem Acetolacton und 14 Mol. Benzylmagnesiumchlorid; Nädelchen (aus h. W. und Essigester-PAe.); F. 182—184°; spurenweise l. in PAe.; wl. in k. W., Ä. und Bzl.; ll. in Essigester, Eg. und A. in der Wärme; $[\alpha]_D^{20} = +1{,}46^0$ (0,0645 g in 25 g absol. A.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1583—97. 22/7. [6/6.] Lab. f. angew. Chem. Univ. Erlangen und Leipzig.)

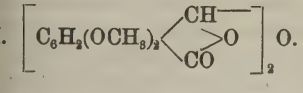
SCHÖNFELD.

Rud. Wegscheider und **Ernst Späth**, *Über Abkömmlinge (insbesondere Ester und Acetylprodukte) der Opiansäure, Brom- und Nitroopiansäure* (vgl. Monatshefte f. Chemie **29**. 713; C. **1908**. II. 1591). Die Esterisomerie der o-Aldehydsäuren hat sich auch bei den Äthylestern der Nitroopiansäure verwirklichen lassen. Die Schwierigkeit der Darst. der n-Ester nimmt von der Opiansäure über die Brom-

opiansäure zur Nitroopiansäure zu, da die Neigung zur B. der ψ-Ester wächst. Alle wahren Opiansäureester lagern bei Ggw. von H_2SO_4 Essigsäureanhydrid an die Aldehydgruppe an und gehen in Diacetate über. Bei längerer Einw. der Reagenzien gehen die Diacetate in Acetylopiansäuren über. Auch die Leichtigkeit dieses Überganges vom Aldehyd- zum Oxylactonderivat nimmt von der Opiansäure über die Bromopiansäure zur Nitroopiansäure zu. Die in gleicher Reihenfolge abnehmende Beständigkeit der Diacetate zeigt sich auch bei der Verseifung der Diacetate, wie aus der nachstehenden Zusammenstellung der Hauptprodd. hervorgeht:

Verseifungsmittel:	Methylesterdiacetat der		
	Opiansäure	Bromopiansäure	Nitroopiansäure
	gibt:		
Wasser	n-Ester	n-Ester, S.	S.
KOH	n-Ester	S.	S.
CH_3OH-HCl	n-Ester	ψ-Ester	ψ-Ester

Na-Methylat führt die Diacetate in ψ-Ester über; Opiansäureesterdiacetat gibt auch etwas n-Ester. Die ψ-Ester gehen bei Einw. von Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 in die Acetylopiansäuren über. Letztere gehen durch Erhitzen in Opiansäureanhydride über. Die Anhydride leiten sich also wahrscheinlich von der Oxylactonform ab. Verschiedenheit zeigen die n. und Pseudoester der Opiansäure bei der Bromierung und Nitrierung. Der ψ-Ester geht in den bromierten oder nitrierten ψ-Ester über. Der n. Methylester wird unter gleichen Bedingungen nicht angegriffen. Wird die Substitution erzwungen, so werden nie substituierte n-Ester erhalten, sondern ψ-Ester, freie S. u. bei der Nitrierung ein Prod., das unter Abspaltung der Aldehydgruppe entsteht. Die ψ-Ester haben höhere FF. als die n-Ester. Ähnliche Unterschiede bestehen zwischen den Diacetaten und den entsprechenden n-Estern. — *Acetylopiansäure*, $C_{12}H_{12}O_6$ (vgl. LIEBERMANN, KLEEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 2287), erhalten durch Stehenlassen einer Lsg. von 1 g Opiansäure in 5 ccm Acetanhydrid unter Zusatz eines Tropfens konz. H_2SO_4 in der Kälte; Krystalle; F. 112—113° (aus h. W.). Geht bei Ggw. von Spuren von Katalysatoren mit großer Leichtigkeit in *Opiansäureanhydrid* (I.) über. So ging etwas bromhaltige Acetylopiansäure nach $^1/_2$-stünd. Erhitzen auf 100° in das Anhydrid über; Krystalle, F. 232° (aus Aceton). Diese Umwandlung tritt je nach der Herkunft der Acetylverb. mit verschiedener Geschwindigkeit ein; sie wird durch Mineralsäure, insbesondere durch H_2SO_4 beschleunigt. Umgekehrt geht Opiansäureanhydrid in Essigsäureanhydridlsg. in Ggw. von H_2SO_4 in Acetylopiansäure über. — *Opiansäure-ψ-methylester* geht in Essigsäureanhydridlsg. in Ggw. von H_2SO_4 ebenfalls in *Acetylopiansäure* über.

I. 

Opiansäuremethylesterdiacetat, $C_{15}H_{18}O_8 = C_6H_2(OCH_3)_3(COOCH_3)[CH(O \cdot COCH_3)_2]$, erhalten durch $1^1/_2$-tägiges Stehenlassen einer Lsg. von *Opiansäure-n-methylester* in Acetanhydrid in Ggw. von H_2SO_4 bei Zimmertemp. u. Versetzen mit der 5-fachen Menge W.; Blättchen (aus der h. Bzl.-Lsg. mit PAe.); sll. in Bzl.; F. 88—89°. Läßt man das Reaktionsgemisch längere Zeit stehen, so bildet sich statt des Diacetats Acetylopiansäure. Das Diacetat wird durch längeres Kochen mit W. in *Opiansäuremethylester* (F. 82°) umgewandelt. Beim Kochen mit reinem CH_3OH wird das Diacetat nicht verändert. Verd. KOH führt in Opiansäure-n-methylester über. Wird die methylalkoh. Lsg. des Diacetats mit 1 g-Atom Na versetzt, so bildet sich ein Gemisch der beiden isomeren Opiansäuremethylester; die Hauptrk.

ist die B. des ψ-Esters. Werden auf 1 Mol. Esterdiacetat 2 g-Atome Na verwendet, so erhält man ebenfalls ψ-Ester (0,6 g auf 1 g Diacetat) und ein wenig opiansaures Na. Auch in überwiegend benzolischer Lsg. verlief die Einw. von $NaOCH_3$ ähnlich, nur langsamer. Methylalkoh. HCl verwandelt das Diacetat in Opiansäure-n-methylester; daneben erhält man Opiansäure und ein Gemisch der beiden Ester. Die Essigsäureanhydridlsg. des Diacetats verwandelt sich in Ggw. von H_2SO_4 nach einigen Tagen in Acetylopiansäure. — Opiansäure-n-methylester wird (vgl. Monatshefte f. Chemie **13**. 711) auch durch 1%ige methylalkoh. HCl nicht verändert. — Zum Umkrystallisieren des *n-Methylesters der Bromopiansäure* (vergl. H. MEYER, Monatshefte f. Chemie **26**. 1296; C. **1906**. I. 555) eignet sich CH_3OH besser als Bzl.; es wird durch $1^1/_2$-stdg. Kochen mit W. vollständig verseift. — *Bromopiansäure-ψ-methylester* läßt sich leicht durch Verreiben mit Br aus *Opiansäure-ψ-methylester* darstellen, F. 108—109°. Der *n-Ester* wird unter diesen Bedingungen durch Br nicht angegriffen. Nach mehrstündigem Erwärmen des n-Esters mit einem dreifachen Bromüberschuß trat Bromierung u. Verseifung ein unter B. von *Bromopiansäure*. Auch die Bromierung des Opiansäure-n-methylesters in Lösungsmitteln führte nicht zum bromierten n-Ester. Beim Erhitzen des Opiansäureesters in wenig Chlf. mit Br bildete sich *Bromopiansäure-ψ-methylester*. Wird eine Lsg. des Opiansäure-n-methylesters in Eg. mit Essigsäureanhydrid versetzt und in der Wärme mit Br behandelt, so bildet sich (unreine) *Acetylopiansäure*. — *Bromopiansäure-n-methylesterdiacetat*, $C_{15}H_{17}O_8Br$, erhalten durch 1-stdg. Stehenlassen von 5 g Bromopiansäure-n-methylester in 25 ccm Essigsäureanhydrid in Ggw. eines Tropfens H_2SO_4 u. Schütteln des Prod. mit W.; Nadeln (aus Bzl. mit PAe.); rhombische Prismen aus Bzl.; F. 132—132,5°. Liefert beim Kochen mit W. Bromopiansäure und den Bromopiansäure-n-methylester. Das Diacetat ist gegen KOH ziemlich beständig; durch CH_3OH wird das Diacetat nicht verändert. Methylalkoh. HCl führt das Diacetat in *Bromopiansäure-ψ-methylester* über. — Setzt man den Bromopiansäure-n-methylester längere Zeit der Einw. von Acetanhydrid u. H_2SO_4 aus, so erhält man nicht das Diacetat, sondern *Acetylbromopiansäure*, $C_{13}H_{11}O_6Br$; F. 116° (aus Bzl. mit PAe.); ll. in Bzl. Acetylbromopiansäure bildet sich auch nach mehrstündigem Stehen einer Lsg. von Bromopiansäure in Essigsäureanhydrid in Ggw. von H_2SO_4. — *Bromopiansäureanhydrid*, $C_{20}H_{16}O_9Br_2$, erhalten durch Erhitzen der *Acetylbromopiansäure* auf 200° oder durch 3-stdg. Erhitzen der S. (1 g) mit 10 g Metaphosphorsäure auf 180—190°, bezw. durch $3^1/_2$-stdg. Erhitzen der *Bromopiansäure* mit der 10-fachen Menge geschm. Metaphosphorsäure auf 180—200° unter Umrühren; Nadeln aus Aceton; F. 256—258°. — Die Acetylierung von Bromopiansäure-ψ-methylester mittels Essigsäureanhydrid in Ggw. von H_2SO_4 führte zur B. von *Acetylbromopiansäure*. Der *ψ-Äthylester der Bromopiansäure* entsteht bei $^1/_2$-stdg. Kochen einer mit $^3/_4$ ccm H_2SO_4 versetzten Lsg. von 1 g S. in 15 ccm A.; F. 76—77°. — *n-Äthylester der Bromopiansäure*, $C_{12}H_{13}O_5Br$, erhalten durch Stehenlassen des Ag-Salzes mit trockenem Aceton u. CH_3J; Nadeln (aus der methylalkoh. Lsg. mit W.); F. 74—75°; sll. in Bzl. — *Bromopiansäureäthylesterdiacetat*, $C_{16}H_{19}O_8Br$, B. durch 10-minutenlange Einw. von Essigsäureanhydrid in Ggw. von H_2SO_4 auf den n-Äthylester; F. 131—132° (aus Bzl. mit PAe.). — *Nitroopiansäure-n-methylester*, $C_{11}H_{11}O_7N$, entsteht mit befriedigender Ausbeute bei 4-stdg. Einw. von CH_3J auf nitroopiansaures Ag unter Anwendung von Chlf. als Verdünnungsmittel; Nadeln (aus Bzl. mit PAe.); F. 78°. Geht in Essigsäureanhydridlsg. in Ggw. von H_2SO_4 in *Nitroopiansäuremethylesterdiacetat* über (vgl. l. c); F. 158—159°. Der n-Methylester wird bei der Fällung aus alkoh. Lsg. mit W. in den *ψ-Ester* umgelagert. — *Nitroopiansäure-n-äthylester*, $C_{12}H_{13}O_7N$, B. aus mit Chlf. überschichtetem nitroopionsauren Ag und überschüssigem C_2H_5J; gelbe Nadeln und Tafeln (aus Bzl. + PAe); F. 80—81°; große, monokline Krystalle aus Bzl. Der Äthylester

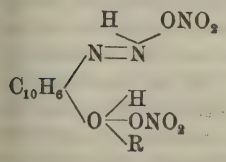
vom F. 96° ist somit der ψ-Ester. — *Diacetat*, B. analog aus dem n-Äthylester in Acetanhydrid in Ggw. von H_2SO_4; F. 100°. — Nitroopiansäure-n-äthylester ist gegen längere Einw. von Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4 unbeständig; nach $1^1/_2$-stdg. Einw. der Reagenzien erhält man *Acetylnitroopiansäure*, F. 136—137°. Dieselbe Verb. erhält man bei $^1/_4$-stdg. Einw. von Acetanhydrid und etwas H_2SO_4 auf freie Nitroopiansäure. (Monatshefte f. Chemie **37**. 277—303. 30/5. I. Chem. Lab. Univ. Wien.) SCHÖNFELD.

W. D. Cohen, *Photochemische Reduktionsgeschwindigkeit von fettaromatischen Ketonen.* (Vgl. S. 480.) Bei der Belichtung von *Desoxybenzoin* in absol. alkoh. Lsg. bildete sich das α-Pinakon, F. 215—216°, und das β-Pinakon, F. 172—173°. Nach ca. 4 Monaten war die Rk. noch nicht beendigt. Die Reduktionsgeschwindigkeit ist also sehr gering. Nach längerer Belichtung von *Dibenzylketon* in A. enthielt das Reaktionsprod. CO und Aldehyd; das Destillat besaß Toluolgeruch. Der Destillationsrückstand erwies sich als unverändertes Dibenzylketon. *Acetophenon* in A. hat sich nach längerer Belichtung sehr wenig verändert. 10 g Keton lieferten nach mehreren Monaten einige Zehntel g. Acetophenonpinakon. (Chemisch Weekblad **13**. 902—6. 5/8. Heemstede.) SCHÖNFELD.

G. Charrier, *Reaktionen der Nitrate von Oxyazoverbindungen. 1. Einwirkung der Alkohole auf die Nitrate der 1-Arylazo-2-naphtholäther (Arylazo-β-naphtholäther).* Im Anschluß an die früheren Arbeiten (s. Gazz. chim. ital. **44**. II. 503; C. **1915**. I. 884) über die sogenannte Diazospaltung der Nitrate von Azoverbb. hat Vf. jetzt die Unters. anderer Umsetzungen der genannten Nitrate begonnen. Es ergab sich, daß die Nitrate der 1-Arylazo-2-naphtholäther bei der Einw. von Alkoholen in die freien Arylazonaphthole, Alkylnitrat und Salpetersäure nach folgendem Schema zerfallen:

$$(C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot N{:}N\cdot C_6H_5)\cdot 2HNO_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot N{:}N\cdot C_6H_5 + C_2H_5NO_3 + HNO_3.$$

Daß die Rk. wirklich in diesem Sinne verläuft, und nicht Hydrolyse oder Alkoholyse vorliegt, ergab sich aus folgendem Vers.: Der Äthyläther des 1-Phenylazo-2-naphthols liefert mit wasserfreiem Methylalkohol neben Phenylazonaphthol nur Äthylnitrat u. Salpetersäure, nicht aber Methylnitrat. Der Verlauf dieser Spaltung, sowie der Diazospaltung macht für die Nitrate der Oxyazoverbb. und ihrer Äther die nebenstehende Struktur wahrscheinlich.



Experimentelles. Das Nitrat des *1-Phenylazo-2-naphtholäthyläthers* zerfällt in wasserfreiem Methylalkohol oder in anderen Alkoholen bei gewöhnlicher Temp. in Phenylazonaphthol, Äthylnitrat und HNO_3. Das Nitrat des *1-p-Tolylazo-2-naphtholäthyläthers* liefert mit A. oder Methylalkohol in der Kälte oder in der Hitze p-Tolylazonaphthol. Analog verhalten sich die Nitrate von *1-asm-Xylylazo-2-naphtholmethyläther*, *1-p-Xylylazo-2-naphtholäthyläther*, *1-α-Naphthylazo-2-naphtholäthyläther*, *Diphenyl-p-1-disazo-2-naphtholäthyläther* (*Benzidylazonaphtholäthyläther*), *1-m-Nitrophenylazo-2-naphtholmethyläther* und *1-p-Phenetylazo-2-naphtholäthyläther*.

2. Einwirkung der konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren auf die Nitrate der 1-Arylazo-2-naphtholäther. Bei der Einw. von konz. Halogenwasserstoffsäuren auf die Nitrate der 1-Arylazo-2-naphtholäther findet zunächst fast vollständige Diazospaltung, d. h. Zerfall in 1-Nitro-2-naphtholäther u. Aryldiazoniumnitrat statt (I a.); dann folgt Umsetzung des Aryldiazoniumnitrats mit der Halogenwasserstoffsäure unter B. von Arylhalogen neben kleinen Mengen des betreffenden Phenols und der

entsprechenden Nitroverb. (Ib.). Als Nebenrk. findet Nitrierung gleichzeitig mit Verseifung statt, d. h. das Nitrat des Arylazonaphtholäthers liefert etwas freies Nitroarylazonaphthol (II.).

Ia. $RO \cdot C_{10}H_6 \cdot N_2Ar, 2HNO_3 = RO \cdot C_{10}H_6 \cdot NO_2 + Ar \cdot N_2 \cdot NO_3$

Ib. $Ar \cdot N_2 \cdot NO_3 + HHal = ArHal + HNO_3 + N_2$

$Ar \cdot N_2 \cdot NO_3 + H_2O = ArOH + HNO_3 + N_2$

$Ar \cdot N_2 \cdot NO_3 = ArNO_2 + N_2 + O$

II. $RO \cdot C_{10}H_6 \cdot N_2Ar, 2HNO_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N_2 \cdot Ar \cdot NO_2 + ROH + HNO_3$.

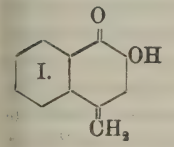
Experimentelles. Das Nitrat des *1-Phenylazo-2-naphtholäthyläthers* liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure 1-Nitro-2-naphtholäthyläther und Chlorbenzol neben etwas 1-Nitro-2-naphthol und Nitrobenzol, sowie 1-p-Nitrophenylazo-2-naphthol. Die Einw. von Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure verläuft analog, d. h. an Stelle des Chlorbenzols entsteht Brom-, bezw. Jodbenzol. Das Nitrat des *1-p-Tolylazo-2-naphtholmethyläthers* liefert analog mit Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure p-Chlortoluol, bezw. p-Bromtoluol. Das Nitrat des *1-o-Phenetylazo-2-naphtholäthyläthers* liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure 1-Nitro-2-naphtholäthyläther, o-Chlorphenetol, Brenzcatechinmonoäthyläther und etwas 1-o-Phenetylazo-2-naphthol. Das Nitrat des *1-p-Phenetylazo-2-naphtholäthyläthers* liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure p-Chlorphenetol, Hydrochinonmonoäthyläther, 1-Nitro-2-naphtholäthyläther und geringe Mengen von 1-p-Phenetylazo-2-naphthol. (Gazz. chim. ital. **46**. II. 1—17. 1/7. [März.] Turin. Chem. Inst. d. Univ.)

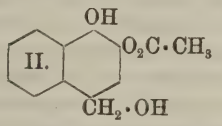
POSNER.

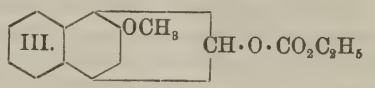
M. Bakunin und **F. Giordani**, *Photochemische Reaktionen der Phenylnitroindone. Umwandlungsprodukte des Phenyl-o-nitroindons.* Die Umwandlungsprodd. der Phenylnitroindone unter dem Einfluß des Lichtes (Atti R. Acc. Sc. Fis. Mat. di Napoli **1910**, siehe auch Gazz. chim. ital. **41**. II. 155; **45**. I. 197; C. **1912**. I. 490; **1915**. I. 1314) haben die gleiche Zus. wie die Ausgangsprodd., aber offenbar höhere Molekulargrößen. — *Phenyl-o-nitroindon* liefert unter der Einw. des Lichtes für sich einen weißen Körper vom F. 320° und in Lösungsmitteln ein Gemisch verschiedener Verb., deren FF. bei 327, 218 und 280° liegen. Die FF. sind in Wirklichkeit die Tempp., bei denen die Umwandlung in das einfache Phenyl-o-nitroindon stattfindet. Das *polymere Phenyl-o-nitroindon* vom F. 327° konnte in einem besonders konstruierten App. bei einem Druck von 80 mm bei ca. 340° vollständig destilliert werden. Das *polymere Phenyl-o-nitroindon* vom F. 320° ist ein Dimeres. In dem Gemisch von Polymeren, das bei Belichtung des Phenyl-o-nitroindons in Lösungsmitteln entsteht, befindet sich ein Trimeres und wahrscheinlich auch ein Tetrameres. Aus der Farblosigkeit der Polymeren läßt sich folgern, daß bei der Polymerisation die Doppelbindungen abgesättigt worden sind. (Gazz. chim. ital. **46**. II. 42—51. 1/7. [Februar.] Neapel. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

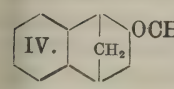
Harry Fitzgibbon Dean und **Maximilian Nierenstein**, *2-Oxy-1-keto-4-methylen-1,4-dihydronaphthalin.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3868; C. **1914**. I. 385.) 5 g *2-Oxy-1-keto-4-dicarbäthoxymethylen-1,4-dihydronaphthalin* (SACHS, CRAVERI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3694; C. **1905**. II. 1729) gibt bei 8—10-stdg. Erhitzen mit 25 ccm Pyridin *2-Oxy-1-keto-4-methylen-1,4-dihydronaphthalin*, $C_{11}H_8O_2$ (I.), rote Nadeln aus Eg., F. ca. 248—250° (Zers.); verd. HNO_3 oxydiert zu Dioxyhemimellitsäure; bei der Dest. mit Zn-Staub entsteht Naphthalin. — *Acetylderivat*, $C_{13}H_{10}O_3 = C_{11}H_7O_2 \cdot C_2H_3O$, durch Erhitzen mit Acetanhydrid erhalten, citronengelbe Nadeln aus Essigester, F. 212—213° (Zers.); gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin u. Eg. das *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{17}O_2N_2$, dunkelrote Nadeln aus Eg., F. ca. 278—281° (Zers.). — Gießt man das Prod. aus 2-Oxy-1-keto-4-methylen-1,4-dihydronaphthalin, Acet-

anhydrid und etwas H_2SO_4 in absol. A., so erhält man das Acetylderivat, gießt man in W., so erhält man *1-Oxy-2-acetoxynaphthyl-4-carbinol*, $C_{13}H_{12}O_4$ (II.), farblose Nadeln aus A., F. 189—190°, das auch mittels Eg. und verd. H_2SO_4 erhalten wird. — *2-Methoxy-1-keto-4-methylen-1,4-dihydronaphthalin*, $C_{12}H_{10}O_2$, mittels Diazomethan in Ä. dargestellt, gelbe Nadeln aus A., F. 184—185°; *Phenylhydrazon*, $C_{18}H_{16}ON_2$, rote Tafeln aus Eg., F. ca. 254—257° (Zers.). — *1-Oxy-2-methoxynaphthyl-4-carbinol*, $C_{12}H_{12}O_3$, aus 2-Methoxy-1-keto-4-methylen-1,4-dihydronaphthalin in Eg. bei Zusatz von verd. H_2SO_4 und dann W., farblose Nadeln aus A., F. 172—173°. — *1,2-Dimethoxynaphthyl-4-carbinol*, $C_{13}H_{14}O_3$, aus der 1-Oxy-2-methoxyverb. u. Diazomethan, farblose Nadeln aus Bzl., F. 148—150°. — *Chinhydron*, $C_{24}H_{22}O_5$, aus je 1 Mol. 2-Methoxy-1-keto-4-methylen-1,4-dihydronaphthalin und 1-Oxy-2-methoxynaphthyl-4-carbinol in Ä., braune Prismen aus Ä., F. 219° (Zers.). — *2-Methoxy-1,4-äthylcarbonatomethylennaphthalin*, $C_{15}H_{14}O_4$ (III.), aus je 1 Mol. 2-Methoxy-1-keto-4-methylen-1,4-dihydronaphthalin und Chlorkohlensäureester beim Schütteln mit Na_2CO_3, farblose Nadeln aus A., F. 126 bis 127°; beim Erwärmen mit verd. Pyridin oder verd. Eg. wird 2-Methoxy-1-keto-4-methylen-1,4-dihydronaphthalin zurückgebildet; bei der Reduktion mit Na-Amalgam entsteht *2-Methoxy-1,4-methylennaphthalin*, $C_{12}H_{10}O$ (IV.), farblose Nadeln aus verd. Eg., F. 208° (Zers.), das beim Erhitzen mit Benzaldehyd, Acetanhydrid und Natriumacetat das *Benzalderivat*, $C_{19}H_{14}O$, Prismen aus verd. A., F. 224—226° (Zers.), liefert. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 593—97. Juni. [18/4.] Bristol. Univ. Chem. Abt. Biochem. Lab.)









FRANZ.

Kshitish Chandra Mukherjee und **Edwin Roy Watson**, *Farbstoffe aus Phenanthrenchinon.* Die Einführung weiterer Oxygruppen in 2-Oxy- und 2,7-Dioxyphenanthrenchinon ist schwierig, da das Phenanthrenchinon die in der Alizaringruppe anwendbaren Rkk. nicht verträgt. Nur ein neues Trioxyderivat wurde aus Dioxyphenanthrenchinon über die Nitroverb. erhalten; nach der braunen Farbe der Trioxyverb. steht die dritte Oxygruppe wahrscheinlich in 4-Stellung. Die aus Bromverbb. dargestellten Anilinoderivate des Phenanthrenchinons sind grüne, blaue oder schwarze Farbstoffe. Acylaminophenanthrenchinone lösen sich in alkal. Thiosulfat .. werden durch Oxydation wieder aus der Lsg. abgeschieden; zusammengesetztere Küpenfarbstoffe wurden nicht rein erhalten. — *2-Oxyphenanthrenchinonsulfosäure*, aus 1,5 g 2-Oxyphenanthrenchinon und 15 g rauchender H_2SO_4 (70% SO_3) bei 35 bis 40° in 48 Stdn.; $Ba \cdot C_{14}H_6O_6S$, violett, ll. in sd. W., unl. in A. — *Nitro-2,7-diacetoxyphenanthrenchinon*, $C_{18}H_{11}O_8N$, aus 3 g 2,7-Diacetoxyphenanthrenchinon und 0 ccm konz. HNO_3 (D. 1,39) bei 50—60° in 1½ Min., gelbbraune Prismen aus Eg. – Aceton, schm. nicht unterhalb 290°. — *Nitro-2,7-dioxyphenanthrenchinon*, $C_{14}H_7O_6N$, aus dem Acetylderivat beim Kochen mit Eg. und einigen Tropfen H_2SO_4, braunes Pulver, durch W. gefällt, schm. nicht unterhalb 290°; gibt beim Kochen mit n und konz. HCl *Amino-2,7-dioxyphenanthrenchinon*, $C_{14}H_9O_4N$, braune, rechtwinklige Tafeln, schm. nicht unterhalb 290°, unl. in organischen Fll., l. in Alkali. – *Acetylamino-2,7-diacetoxyphenanthrenchinon*, $C_{20}H_{15}O_7N$, mit Acetanhydrid und etwas Pyridin dargestellt, schm. nicht bis 295°. — *2,7,4(?)-Trioxyphenanthrenchinon*, $C_{14}H_8O_5$, aus diazotiertem Amino-2,7-dioxyphenanthrenchinon beim Kochen, rot brauner Nd. aus Pyridin + A., schm. nicht bis 290°, l. in Alkali. — *2,7,4(?)-Tri-*

acetoxyphenanthrenchinon, $C_{20}H_{14}O_8$, mit Acetanhydrid u. etwas Pyridin dargestellt, rotbraunes Krystallpulver aus Eg., F. etwa 280°. — *2,7-Diacetylaminophenanthrenchinon*, $C_{18}H_{14}O_4N_2$, aus 1 g Diamin, 1 g Natriumacetat und 8 ccm Acetanhydrid bei 160° in 1 Stde., schokoladenbraune Krystalle aus Eg. + A., schm. nicht bis 295°, ll. in Eg.

Dibromnitrophenanthrenchinon, $C_{14}H_5O_4NBr_2$, aus 1 g Dibromphenanthrenchinon (DRP. Nr. 222206; C. **1910**. II. 49) und 35 ccm HNO_3 (D. 1,42) bei $^1/_2$-stdg. Kochen, gelbe Nadeln aus Eg., F. 244—245°. — *Bromdinitrophenanthrenchinon*, $C_{14}H_5O_6N_2Br$, aus 1 g Dibromphenanthrenchinon, 10 ccm HNO_3 (D. 1,51) u. 1,5 ccm H_2SO_4 beim Kochen in 2 Min., gelbe Nadeln aus Eg. + Nitrobenzol, F. oberhalb 300°. — *Brom-2-nitrophenanthrenchinon*, $C_{14}H_6O_4NBr$, aus 1 g 2-Nitrophenanthrenchinon, 0,6 ccm Brom u. 6 ccm Eg. bei 140° in 2 Stdn., rotgelbe Tafeln aus Nitrobenzol, F. oberhalb 300°. — *Brom-4-nitrophenanthrenchinon*, $C_{14}H_6O_4NBr$, aus 4-Nitrophenanthrenchinon in wenig Nitrobenzol und überschüssigem Brom bei 110° in $1^1/_2$ Stdn., gelbe Prismen aus Eg., F. 224—226°. — *2,7-Dianilinophenanthrenchinon*, $C_{26}H_{18}O_2N_2$, aus 1 g 2,7-Dibromphenanthrenchinon und 10 g Anilin bei 3-stdg. Kochen mit 0,25 g Cu-Pulver, blauschwarzer Nd. aus Nitrobenzol + Eg. durch Ä. gefällt, schm. oberhalb 300°, färbt Wolle blauschwarz. — *Dianilinophenanthrenchinon*, $C_{26}H_{18}O_2N_2$, aus Dibromphenanthrenchinon, Anilin u. Cu-Pulver, blauer, amorpher Stoff, färbt Wolle grünblau. — *2-Nitroanilinophenanthrenchinon*, $C_{20}H_{12}O_4N_2$, aus Brom-2-nitrophenanthrenchinon, blauschwarz, F. oberhalb 300°. — *4-Nitroanilinophenanthrenchinon*, $C_{20}H_{12}O_4N_2$, aus Brom-4-nitrophenanthrenchinon, schwarz, F. oberhalb 300°. — *Nitrodianilinophenanthrenchinon*, $C_{26}H_7O_4N_3$, aus Dibromnitrophenanthrenchinon, färbt Wolle schwarz. — *Dinitroanilinophenanthrenchinon*, $C_{20}H_{11}O_6N_3$, aus Bromdinitrophenanthrenchinon, schwarzes Pulver. — *Dianilinophenanthrenchinonsulfosäure*, aus 1 Tl. Dianilinophenanthrenchinon u. 10 Tln. H_2SO_4 (D. 1,84) bei 110—120° in 1 Stde., färbt grüner u. lichtechter als die Stammverb. — *2-Nitroanilinophenanthrenchinonsulfosäure*, aus 1 Tl. 2-Nitroanilinophenanthrenchinon u. 10 Tln. H_2SO_4 (D. 1,84) bei 125—130° in 2 Stdn., färbt Cr-gebeizte Wolle olivengrün. — *Brom-p-nitroanilinophenanthrenchinon*, $C_{20}H_{11}O_4N_2Br$, aus 1 g Dibromphenanthrenchinon, 1 g p-Nitroanilin, 5 ccm Dimethylanilin und etwas Cu-Pulver bei 160° in $3^1/_2$ Stdn., rotvioletter Nd. aus Aceton + Ä., schm. nicht bei 280°, färbt Wolle nicht. — *Dibenzidinophenanthrenchinon*, $C_{38}H_{28}O_2N_4$, aus 1 g Dibromphenanthrenchinon, 1,5 g Benzidin, 2 g Natriumacetat, 0,35 g $CuCl_2$ u. 20 g Nitrobenzol bei 2-stdg. Kochen, schwarzes Pulver, schm. nicht, färbt Wolle nicht.

2-Benzoylaminophenanthrenchinon, $C_{21}H_{13}O_3N$, aus 0,5 g 2-Aminophenanthrenchinon in 20 ccm Nitrobenzol und 2 ccm Benzoylchlorid bei 100° in 20 Min., rötliche Nadeln aus Nitrobenzol, F. 295°, färbt in der Küpe Baumwolle rötlich. — *2-Phthalylaminophenanthrenchinon*, $C_{36}H_{20}O_6N_2$, aus 2,5 g Phthalylchlorid und 0,5 g 2-Aminophenanthrenchinon in 20 ccm Nitrobenzol bei 100—105° in 2 Stdn., blaßorange Nadeln aus Nitrobenzol, schm. nicht bei 295°, färbt Baumwolle in der Küpe gelblich. — *2-Oxalylaminophenanthrenchinon*, $C_{30}H_{16}O_6N_2$, aus 1,5 ccm Oxalylchlorid und 0,5 g 2-Aminophenanthrenchinon in 20 ccm Nitrobenzol bei 80—90° in 2 Stdn., rotbraune Nadeln aus Nitrobenzol, schm. nicht bei 295°, wird in der Küpe von Baumwolle nicht aufgenommen. — *2,7-Dibenzoyldiaminophenanthrenchinon*, $C_{28}H_{18}O_4N_2$, aus 0,5 g 2,7-Diaminophenanthrenchinon in 10 ccm Nitrobenzol u. 2 ccm Benzoylchlorid bei $^1/_2$-stdg. Kochen, ziegelrote Nadeln aus Nitrobenzol, schm. nicht bei 295°, färbt Baumwolle in der Küpe braunorange. — *2,7-Diphthalyldiaminophenanthrenchinon*, $C_{44}H_{24}O_8N_4$, aus 0,5 g 2,7-Diaminophenanthrenchinon in 15 ccm Nitrobenzol u. 1 ccm Phthalylchlorid bei $^1/_2$-stdg. Kochen, ziegelrote Nadeln aus Nitrobenzol, schm. nicht bei 295°, wird von Baumwolle nicht aufgenommen. — *2,7-Diaminophenanthrenchinonsulfosäure*, $C_{14}H_{10}O_5N_2S$, aus 2,7-Diaminophenanthrenchinon u.

rauchender H_2SO_4 (70% SO_3) in 48 Stdn., enthält 1 H_2O, unl. in vielen organischen Fll., wl. in Alkali, färbt Al-gebeizte Wolle stumpf grün. — *Phenanthrenchinon-2,7-bisazophenol*, $C_{26}H_{16}O_4N_4$, aus diazotiertem 2,7-Diaminophenanthrenchinon und Phenol in Ggw. von Na_2CO_3, braune Krystalle aus A. + Nitrobenzol, schm. nicht bei 295°; *Acetylderivat*, $C_{30}H_{20}O_6N_4$, mit Acetanhydrid u. Pyridin dargestellt, ziegelrote Prismen aus Eg., F. 274°. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 617—28. Juni. [22/5.] Dacca, Bengal, Indien. Dacca College. Chem. Lab.) FRANZ.

David B. Meek und **Edwin Roy Watson**, *Die Farbe von Polyoxyanthrachinonfarbstoffen.* Die Absorptionsspektren von *Alizarin* (1,2-Dioxyanthrachinon), *Chinizarin* (1,4-Dioxyanthrachinon), *Purpurin* (1,2,4-Trioxyanthrachinon), *Anthragallol* (1,2,3-Trioxyanthrachinon), *Alizarin-Bordeaux* (1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon), *Alizarincyanin* (1,2,4,5,8-Pentaoxyanthrachinon), *Anthracenblau W. R.* (1,2,4,5,6,8-Hexaoxyanthrachinon) und *Rufigallol* (1,2,3,5,6,7-Hexaoxyanthrachinon) wurden in A., wss. KOH und auf Sn-, Al- und Cr-gebeizter Wolle mittels des Spektrophotometers von NUTTING untersucht. Die Absorptionsspektren dieser Farbstoffe bestehen aus zwei Bändern, $\lambda = 5000$ und $\lambda = 7000$, deren Wellenlängen durch Vermehrung der Auxochrome bisweilen verlängert werden. Die relative Intensität des Bandes mit $\lambda = 7000$ wird gesteigert, wenn zwei OH in o- oder p-Stellung zueinander stehen, und noch mehr, wenn dasselbe für beide Kerne zutrifft, oder wenn 3 OH in 1,2,4-Stellung eines Kernes vorkommen. Drei OH in 1,2,3-Stellung rufen eine fast gleichstarke Entw. beider Bänder hervor und erzeugen damit eine braune Farbe. In A. überwiegt das Band $\lambda = 5000$; je stärker positiv aber das mit dem Farbstoff verbundene Metall ist, umso mehr tritt $\lambda = 7000$ hervor. Da die Kette der abwechselnden einfachen und doppelten Bindungen (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1567; C. **1916**. I. 335) bei der Salzbildung unverändert bleibt, müssen zwei Schwingungsformen möglich sein, von denen die das Band mit der größeren Wellenlänge erzeugende durch o,p-ständige OH und durch Eintritt von Metall begünstigt wird. Die Hypothese von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 82; C. **1910**. I. 620) ist hiermit nicht zu vereinigen. Ferner bewirkt der Eintritt von Metall eine Verschiebung des Spektrums zum Rot hin, deren Größe der Stärke der basischen Natur des Metalloxyds entspricht. Über Zahl u. Stellung der Auxochrome lassen sich folgende Sätze aufstellen: Zwei OH in o- oder p-Stellung eines Kernes sind notwendig, um eine tiefe Farbe (Rot, Blau, Violett) hervorzurufen, die durch ein weiteres Paar von entsprechenden OH im anderen Kern vertieft wird; drei OH in 1,2,4-Stellung geben eine tiefere Farbe als ein Paar in o,p-Stellung; drei OH in 1,2,3-Stellung erzeugen eine braune Farbe. Diese Regeln scheinen für alle Farbstoffgruppen zu gelten (vgl. KAUFFMANN, FRANCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2722; C. **1906**. II. 1321), während die Sätze von V. GEORGIEVICS (Monatshefte f. Chemie **32**. 329; C. **1911**. II. 645) nicht ausreichend sind. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 544—61. Mai. [6/4.] Dacca, E. Bengal, Indien. Dacca College.) FRANZ.

P. Karrer, *Über das d-Glucosid des Dihydrocupreins.* Die Toxizität und die Wirksamkeit des *Glucosids des Dihydrocupreins* stimmen mit der Grundsubstanz annähernd überein. Das Glucosid wurde nach dem für Phenole von E. FISCHER ausgearbeiteten Verf. (Schütteln einer wss.-alkal. Lsg. des Phenols mit Acetobromglucose in Ä.) dargestellt. — In Ermangelung von PAe. wurde die Methode zur Darst. von *Acetobromglucose* (vgl. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 584; C. **1916**. I. 738) etwas modifiziert (vgl. im Original). — *Dihydrocupreintetraacetyl-d-glucosid*, $C_{19}H_{23}N_2O_2 \cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$, erhalten durch 10-stünd. Schütteln von Dihydrocuprein in NaOH-haltigem W. mit Acetobromglucose in Ä. Die Base wurde nicht krystallisiert erhalten; das salzsaure Salz bildet Nädelchen; F. 236—237° (aus

absol. A. unter Ätherzusatz); ll. in W.; aus der wss. Lsg. fällt Soda oder NH_3 die Base; F. der Base: 95—102°; $[\alpha]_D^{18}$ (des salzsauren Salzes) = —1,88° (0,4156 g in 9,3772 g W.). — *Dihydrocupreinglucosid*, $C_{25}H_{34}O_7N_2$, aus der Tetraacetylverb. in alkoh. NaOH; die Base erweicht bei 110° u. schm. bei ca. 160°. Auch das Chlorhydrat hat keinen scharfen F. $[\alpha]_D^{20}$ = —160° (2,69%ig. Lsg. des Chlorhydrats in W.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1644—48. 22/7. [8/7.] Chem. Abt. Georg-Speyer-Haus, Frankfurt a/M.) Schönfeld.

J. P. Wibaut, *Die Untersuchungen von R. Willstätter über das Chlorophyll.* Würdigung der Arbeiten von Willstätter. (Chemisch Weekblad **13**. 817—27. 8/7.) Schönfeld.

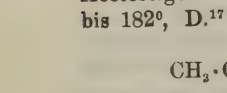
Enrique V. Zappi, *Über das Organomagnesiumderivat des 1,5-Dichlorpentans.* (Vgl. S. 325.) Das 1,5-Dichlorpentan kann mit Mg in Ggw. von A. außer in normaler Weise — B. von $MgCl\cdot(CH_2)_5\cdot MgCl$ — wie folgt reagieren:

$$ClCH_2\cdot(CH_2)_3\cdot CH_2Cl + Mg = MgCl_2 + \overline{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2},$$
$$2\,ClCH_2\cdot(CH_2)_3\cdot CH_2Cl + 3\,Mg = MgCl_2 + MgCl\cdot(CH_2)_{10}\cdot MgCl,$$
$$3\,ClCH_2\cdot(CH_2)_3\cdot CH_2Cl + 4\,Mg = 2\,MgCl_2 + MgCl\cdot(CH_2)_{15}\cdot MgCl.$$

Das 1,5-Dichlorpentan wurde nach dem Verf. von v. Braun durch Chlorieren des Benzoylpiperidins mit PCl_5 u. Zerlegen des Reaktionsprod. durch fraktionierte Dest. in 1,5-Dichlorpentan, Benzonitril und $POCl_3$ in einer Ausbeute von 60% erhalten. Kp. 179,5—180,5°, D. 1,208. Bei der Einw. von 10,2 g Mg auf 30 g 1,5-Dichlorpentan in Ggw. von 200 ccm Ä. und 3 Tropfen CH_3J reagierten 86,9% des Dichlorpentans normal, während 5,9% eine Kette mit 10 C-Atomen bildeten. Der Rest bestand aus höher kondensierten Prodd. von der Form der weichen Vaseline. Die Ausbeute an Pentan, dem Zersetzungsprod. des normalen Mg-Derivates, dürfte in Anbetracht der Unmöglichkeit, wegen der Leichtflüchtigkeit der Verbb. Verluste zu vermeiden, noch höher gewesen sein. Cyclopentan konnte nicht nachgewiesen werden. — *Verb.* $C_{10}H_{22}$, farblose, petroleumartig riechende Fl., brennt mit leuchtender, rußender Flamme, $Kp._{759}$ 172°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 247 bis 251. Juli. Buenos-Ayres. Chem. Inst. d. hygien. Landesdep.) Düsterbehn.

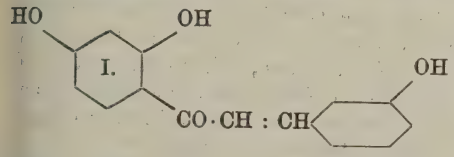
Michele Giua, *Über die Bildung des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolons.* Michaelis, Voss und Greiss (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 1300; C. **1901**. I. 1375) haben *1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolon* durch Kondensation von Benzylacetessigsäureäthylester mit Phenylhydrazin bei 140° dargestellt. Vf. hat gefunden, daß diese Kondensation sowohl mit dem Äthylester, als auch mit dem Methylester der Benzylacetessigester schon in h. A. ganz leicht vor sich geht. Dagegen reagiert der Methylester der Dibenzylacetessigsäure nicht mit Phenylhydrazin, offenbar infolge sterischer Hinderung.

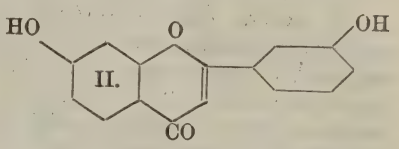
Benzylacetessigsäuremethylester, $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH(C_7H_7)\cdot CO_2CH_3$. Aus Acetessigsäuremethylester mit Natriummethylat und Benzylchlorid. Öl. $Kp._{15}$ 180 bis 182°, $D.^{17}$ 1,091. Liefert mit Phenylhydrazin und etwas Eg. in sd. A. leicht *1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolon*, $C_{17}H_{16}ON_2$, von nebenstehender Konstitution. Weiße Nadeln aus A., F. 136°. — *Dibenzylacetessigsäuremethylester*, $C_{19}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C(C_7H_7)_2\cdot CO_2CH_3$. Öl. $Kp._{18}$ 235—238°, $D.^{20}$ 1,125. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin. (Gazz. chim. ital. **46**. II. 61—65. 1/7. [1/5.] Rom. Lab. Chim. della Sanità Pubblica.) Posner.

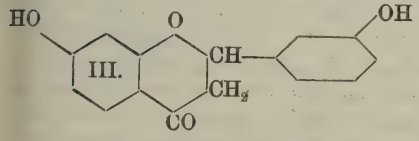


J. Tambor, *Zur Kenntnis der Oxychalkone. 2',4',3-Trioxychalkon* (I.), erhalten durch Versetzen einer w. alkoh. Lsg. von 1 g m-Oxybenzaldehyd und 1,2 g Res-

acetophenon mit wss. KOH; mkr., rote Nädelchen; F. 209°; beim Betupfen mit konz. H_2SO_4 färben sich die Krystalle dunkelrot; die H_2SO_4-Lsg. ist gelb. — *2',4',3-Triacetoxychalkon*, schwach gelb gefärbte Nädelchen aus absol. A., F. 100°. *2',4',3-Trimethoxychalkon*, $C_{18}H_{18}O_4$, aus molekularen Mengen von m-Methoxybenzaldehyd und Resacetophenondimethyläther in A. mit wss. KOH; schwach gelb gefärbte Schuppen aus Methylalkohol, F. 68°. — *7,3'-Dioxyflavon* (II.), erhalten durch Erwärmen des durch Bromieren von 2',4',3-Triacetoxychalkon erhaltenen, nicht krystallisierenden Triacetoxychalkondibromids mit wss. 40%ig. KOH; schwach gelbe Nädelchen, F. 267°; enthält 1 Mol. Krystallwasser; ist zweifellos identisch mit dem 3,3'-Dioxyflavon von KOSTANECKI und HARPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 325; C. **1900**. I. 550). Die Krystalle werden beim Betupfen mit konz. H_2SO_4 orangegelb gefärbt, die H_2SO_4-Lsg. war ebenfalls orangegelb, sie wird nach 24 Stdn. farblos und zeigt blaue Fluorescenz. — *Diäthyläther*, weiße Nädelchen, F. 153°. — *7,3'-Dioxyflavanon* (III.), erhalten durch 24-stünd. Kochen von 2',4',3-Trioxychalkon







in A. mit 10%ig. H_2SO_4; fast farblose Nädelchen (aus W.); F. 182—183°; l. in konz. H_2SO_4 mit schwach gelber Farbe, l. in NaOH mit orangeroter Farbe. — *7,3'-Diacetoxyflavanon*, $C_{19}H_{16}O_6$, farblose Nädelchen aus CH_3OH; F. 92—93°. — *2',4',4-Trioxychalkon*, $C_{15}H_{12}O_4$ (+ $2H_2O$), erhalten durch $^1/_4$-stünd. Erhitzen molekularer Mengen von Resacetophenon und p-Oxybenzaldehyd mit 50%ig. KOH; gelbrote Nädelchen; F. 187—188° (aus verd. Aceton); färbt sich beim Betupfen mit konz. H_2SO_4 dunkelrot; die H_2SO_4-Lsg. ist dunkelgelb und zeigt nach 24 Stdn. dunkelgrüne Fluorescenz. — *2',4',4-Triacetoxychalkon*, $C_{21}H_{18}O_7$, schwach gelbe Nadeln aus verd. A.; F. 123°. — *2',4',4-Trimethoxychalkon*, $C_{18}H_{18}O_4$, aus dem Trioxychalkon in A. mit überschüssigem Dimethylsulfat und Alkali in der Siedehitze; schwach gelbe Nadeln aus verd. A., F. 89°. — *2',4',4-Triacetoxychalkondibromid*, $C_{21}H_{16}O_7Br_2$, aus Triacetoxychalkon in Chlf. und Br; mkr., weiße Nadeln aus Bzl.; F. 172—173°. — *7,4'-Dioxyflavon*, $C_{15}H_{10}O_4$, erhalten durch kurzes Erwärmen einer alkoh. Lsg. des 2',4',4-Triacetoxychalkondibromids mit 20%ig. alkoh. KOH; gelbes Pulver oder Nädelchen aus A.; F. 315°. Ist mit 3,4'-Dioxyflavon von KOSTANECKI und OSIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 325; C. **1899**. I. 745) identisch; färbt sich beim Betupfen mit konz. H_2SO_4 rot, die H_2SO_4-Lsg. ist gelb u. zeigt nach einigem Stehen blaue Fluorescenz. — *7,4'-Dimethoxyflavon*, aus dem Dioxyflavon mit Dimethylsulfat und Alkali oder durch 15-stünd. Kochen seiner methylalkoh. Lsg. mit CH_3J und KOH; schwach gelbe Nädelchen aus verd. A.; F. 143—144°; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe; die Lsg. zeigt blaue Fluorescenz. — *7,4'-Dioxyflavanon*, $C_{15}H_{12}O_4$ (+ H_2O), erhalten durch 24-stünd. Erwärmen von 2',4',4-Trioxychalkon (1 g) in A. mit 2 ccm konz. H_2SO_4; gelbe Nädelchen aus W.; F. 182—183°; l. in H_2SO_4 und NaOH mit gelber Farbe. — *7,4'-Diacetoxyflavanon*, $C_{19}H_{16}O_6$, weiße Nadeln aus A.; F. 175—176°; l. in H_2SO_4 mit gelber Farbe und starker grüner Fluorescenz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1704—11. 22/7. [17/6.] Bern. Lab. der Univ.)

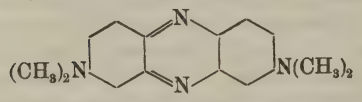
SCHÖNFELD.

Georg Cohn, *Die Veredlung der natürlichen Alkaloide.* (Forts. von Pharm.

Zentralhalle **51**. 265; C. **1910**. I. 2103.) Vf. berichtet über die weiteren Fortschritte auf diesem Gebiete, so über die Umwandlung minderwertiger Nebenalkaloide in für die Heilkunde brauchbare Verbb., über die Ausschaltung unangenehmer oder schädlicher Begleiterscheinungen ohne Beeinträchtigung der Hauptwrkg., über die Erzielung neuer physiologischer Wrkgg. und über die Kupplung von Alkaloiden mit anderen, für die Heilkunde wertvollen Bestandteilen. Unter Beibehaltung der früher gewählten Einleitung des Stoffes werden nacheinander die Gruppen der China-, Opium-, Coca-, Solanaceen- und Berberisalkaloide, endlich einige weniger wichtige Alkaloide behandelt, wiederum unter weitgehender Berücksichtigung des Patentschrifttums u. der MERCKschen Jahresberichte. Soweit erforderlich, werden die Angaben über früher beschriebene Präparate ergänzt. (Pharm. Zentralhalle **57**. 299—303. 4/5.; 342—46. 18/5.; 375—81. 1/6.; 411—13. 15/6.; 431—36. 22/6.; 462—66. 6/7.; 510—14. 27/7.; 546—50. 10/8.; 577—80. 24/8.; 604—10. 7/9.)
DÜSTERBEHN.

E. Merck, *Über reines Colchicin.* Das reine Colchicin bildet fast farblose, amorphe, geruchlose, glänzende Flitterchen ohne scharfen F., die bei 142° erweichen und bis 147° geschmolzen sind, ll. in W., A., Chlf. u. Bzl., swl. in Ä. Eine Lsg. des Colchicins in 3 Tln. W. scheidet nach einiger Zeit große, glänzende, rhombische, zu Drusen vereinigte, gelbliche Krystalle von der Zus. $(C_{22}H_{25}O_6N)_2 \cdot 3H_2O$, aus, die ihr Krystallwasser schon bei längerem Stehen über H_2SO_4 verlieren, ll. in A. und Chlf., l. in etwa 70 Tln. k. W., läßt sich leicht in die amorphe Form zurückverwandeln, Mol.-Gew. in Benzollsg. 801 u. 791, ber. für $(C_{22}H_{25}O_6N)_2$ 798. Das Colchicin bildet mit Chlf. 2 Additionsverbb. $C_{22}H_{25}O_6N \cdot CHCl_3$, weiße, glänzende, luftbeständige Nadeln, die erst bei längerem, bis 100° gesteigertem Erhitzen ihr Krystallchloroform völlig verlieren. $(C_{22}H_{25}O_6N)_2 \cdot CHCl_3$, feine, zu Rosetten vereinigte Nadeln. Das Chloroformcolchicin ist ll. in A., Chlf. und Bzl., wl. in W.; aus der wss. Lsg. scheidet sich allmählich das krystallwasserhaltige Colchicin ab. Beim Erwärmen der Additionsverb. mit W. auf 45—50° tritt Zers. ein, und beim Erkalten krystallisiert gleichfalls das Hydrat aus. Durch Lösen in absol. A., Eindampfen der Lsg. bis zum dicken Sirup, Waschen mit Ä. und Trocknen läßt sich die Additionsverb. in reines, amorphes Colchicin verwandeln. Bei dem eben erwähnten Waschen mit Ä. lösen sich geringe Mengen des amorphen Colchicins auf und scheiden sich nach längerer Zeit in weißen, glänzenden Nadeln wieder ab, in denen wahrscheinlich ein Krystalläthercolchicin, ll. in A., Chlf. u. Bzl., schwerer in W., vorliegt. — Das zurzeit im Handel befindliche Colchicinum crystallisatum ist Chloroformcolchicin mit 14—16% Chlf. Von jetzt ab wird außerdem das krystallwasserhaltige Colchicin hergestellt. (Pharmaz. Ztg. **61**. 509. 12/8.; Apoth.-Ztg. **31**. 399—400. 19/8. Darmstadt.)
DÜSTERBEHN.

P. Karrer, *Über Tetramethyldiaminophenazin.* *Tetramethyldiaminophenazin* (s. nebenstehende Formel), erhalten durch Oxydation von je 2 g Dimethyl-p-phenylendiamin und Dimethyl-m-phenylendiamin in 40 ccm W. + 10 ccm HCl (D. 1,19) mit einer konz. Lsg. von 2 g $K_2Cr_2O_7$ unter Turbu-



rieren und darauffolgendes Erhitzen auf 80°. Das durch Zusatz von $ZnCl_2$ und $NaCl_2$—Lsg. gewonnene Zn-Salz des Farbstoffs wird durch Ansäuern mit HJ und Zusatz von KJ als *Jodhydrat* gefällt; dunkelrote Flocken, Krystalle aus verd. A.; zwl. in warmem W. mit violetter Farbe; durch Alkalizusatz wird die Farbe nicht verändert; läßt sich mit Ä. aus der Lsg. nicht ausschütteln. Ist kein Vitalfarbstoff. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1643—44. 22/7. [8/7.] Chem. Abt. GEORG-SPEYER-Haus, Frankfurt a/M.)
SCHÖNFELD.

Physiologische Chemie.

Giuseppe Levi, *Die Konstitution des Protoplasmas in den lebenden Zellen.* Zu deren Erkennung ist das Verf. der Züchtung von Geweben in vitro geeignet. Die in das Plasma ausgewanderten Zellen platten sich, wenn man das noch fl. Plasma in genügend dünner Schicht auf Deckgläsern ausbreitet, zu Scheibchen von äußerster Zartheit ab, so daß die Erkennung des feineren Baues sehr erleichtert wird. Die bisherigen Beobachtungen, deren Einzelheiten im Original nachgelesen werden müssen, ergaben folgendes: 1. Die Grundsubstanz des Protoplasmas ist ein fl. Kolloid (Sol) ohne irgendwelche Struktur, in dem kleine Organe suspendiert sind, die Chondriosomen, mit wohldefinierten physischen Eigenschaften und scharf unterschieden von der ersten. — 2. Die Chondriosomen wechseln ständig Platz und Form, auch unabhängig von den amöboiden Bewegungen der Zellen; die Formänderung ist weniger merklich während der Mitose, bei der sich der fl. Teil der Zelle, vielleicht durch Verlust von W., vermindert. — 3. Die Formänderungen der Chondriosomen sind stets umkehrbar. — 4. Die Strukturen (filar oder alveolar), die für ein ständiges Merkmal des lebenden Protoplasmas gehalten wurden, haben die Bedeutung funktioneller Differenzierungen, da sie in den vom Vf. erforschten verschiedenen embryonalen Zellen fehlen; daher können die Chondriosomen in Anbetracht ihrer Charaktere nicht, wie MEVES will, als Erzeugnisse der filaren Struktur betrachtet werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 798 bis 802. 18/6.) SPIEGEL.

Johs. Schmidt, *Über das Aroma des Hopfens.* Zwei amerikanische Hopfensorten: „Oregon Cluster" u. „New York Spaulding English Cluster" besaßen ein ganz besonderes terpentinähnliches Aroma, das von dem aller europäischer Sorten stark verschieden war. Kreuzungsverss. mit dänischem männlichen Hopfen ergaben, daß das terpentinähnliche Aroma auf etwa $^1/_2$—$^3/_4$ der Nachkömmlinge übergegangen war. Das Hopfenaroma ist nicht als so „unbeständiges" Charaktermerkmal anzusehen und hängt nicht so vollständig mit örtlichen Verhältnissen zusammen, wie man allgemein glaubt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **39**. 189—91. 10/6. 196—98. 17/6. 206—7. 24/6.) SCHÖNFELD.

A. L. van Scherpenberg, *Grains cartiers: Fruchtkerne von Pseudophoenix vinifera Beccari.* Durchschnittsgewicht der Fruchtkerne: 2,09 g. Das Fett schm. bei 23°, SZ. 185°; es besteht also gänzlich aus freier Fettsäure; das Fett riecht nicht angenehm, aber auch nicht ranzig. Die Analyse der Fruchtkerne ergab: 13,85% Fett, 11,65% H_2O, 5,26% N-haltige Stoffe, 6,15% Asche, 19,98% Kohlenhydrate, 9,95% Rohfaser, 33,16% „nichtqualifiziert". Stärke konnte nicht nachgewiesen werden. In den „nichtqualifizierten" Stoffen war Gerbstoff nicht enthalten. Nach der Methode von ABDERHALDEN (Biochem. Handlexikon V. 445) wurden geringe Mengen eines Alkaloids abgeschieden. Die Fruchtkerne enthalten ein saures *Saponin*, das hämolytische Wrkg. besitzt (vgl. RÜHLE, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **23**. 566; C. **1912**. II. 387); 1 mg Cholesterin genügten, um 25 mg des Saponins zu entgiften. Außerdem wurde ein „neutrales" Saponin gefunden. Nach der Methode von BLEY-KOBERT (ABDERHALDENS Handb. der biochem. Arbeitsmethoden II. 980) wurde der Saponingehalt der Fruchtkerne bestimmt. Bestst. ergaben (ber. auf wasser- und fetthaltiges Material): saures Saponin: 0,60 und 0,63%, neutrale Saponine: 1,03 u. 1,32%. (Chemisch Weekblad **13**. 862—71. 2/7. Haarlem. Lab. d. Handelsmuseums. Kolonial-Inst.) SCHÖNFELD.

E. Herrmann, *Chemie der Milchpilze.* Eine Zusammenstellung unserer gegenwärtigen Kenntnisse über den Gehalt der Milchpilze an Fett, Harzen, SS., Kohlenhydraten, Pilzcellulose, Farbstoffen, Aschebestandteilen und über den Nährwert dieser Pilzgruppe. (Pharm. Zentralhalle **57**. 551—53. 17/8. Dresden.) DÜSTERBEHN.

K. Hintze, *Zur Frage der Photoaktivität des Kaninchenblutes.* Eine Emission von Lichtstrahlen aus dem Blute und den Organen von Kaninchen im Sinne SCHLÄPFERS (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **108**. 537; C. **1905**. II. 410) ist nicht festzustellen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **164**. 434—40. 29/6. Leipzig. Hygien. Inst. d. Univ.) RONA.

J. Ouweleen, *Über den Einfluß von Serum auf die Phagocytose von Kohle und Amylum.* 1. Mitteilung. *Der Einfluß von Serum und Verdünnungen von Serum mit 0,9%iger Kochsalzlösung auf die Phagocytose von Kohle.* Die Wrkg. von Serum und Serumverdünnungen auf die Aufnahme von Kohle durch Pferdeleukocyten bei einer Einwirkungsdauer ist derartig, daß unverd. Serum die Phagocytose meistens fördert, bezüglich einer 0,9%ig. NaCl-Lsg. jedoch in vielen Fällen hemmt. Geringere Verdünnungen hemmen immer; durch Zusatz von größeren Mengen von 0,9%ig. NaCl unterbleibt die Hemmung. In vielen Fällen können jedoch diese stärkeren Verdünnungen eine Förderung der Phagocytose bezüglich 0,9% NaCl aufweisen, die sogar mehr betragen kann als jene des unverd. Serums. Über die Erörterung dieser Befunde wie über weitere experimentelle Einzelheiten vgl. Original. Die hemmenden Stoffe, die im homologen Serum die Kohlenaufnahme hindern, sind im heterologen in noch größerer Menge vorhanden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **164**. 457—505. 28/7. Groningen. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

St. Serkowski, *Über den Einfluß gewisser physikalisch-chemischer Faktoren auf Präcipitation und Agglutination.* Eine Methode, durch welche ein Anstieg des Präcipitations- und Agglutinationstiters erreicht wird, ermöglicht es, spezifische Präcipitine und Agglutinine auch dann zu ermitteln, wenn negative Ergebnisse auf einen zu geringen Antikörpergehalt zurückzuführen sind, welcher in quantitativer Beziehung höheren Verdünnungen der spezifischen Sera oberhalb deren Titer entspricht. Ein Anstieg des Agglutinationstiters von Typhus- und Cholerabacillen ist zu bewirken durch gleichmäßige Vergrößerung von Serum und Suspensionsmenge von 3—10-mal, und zwar in der Weise, daß der Verdünnungsgrad des Serums und das gegenseitige Verhältnis sämtlicher Bestandteile dabei ungeändert bleibt. Ein Titeranstieg kann ferner durch Zusatz von geringen Mengen 5—10%ig. Essigsäure erreicht werden. Stärkere Konzentrationen unterdrücken dagegen die Rk. völlig. Ein sehr auffallender Anstieg des Titers wird durch Bakterienkulturen erzielt, besonders durch Typhusbacillen auf schwachsauren und schwachalkalischen Nährböden nach MADSEN. Auch durch Erwärmen der Bakteriensuspensionen bis 56° und nicht über 64° wird dasselbe Ziel erreicht. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **82**. 155—83. 18/8. Warschau.) BORINSKI.

Frederick Gowland Hopkins, *Neuere Standpunkte in der Untersuchung der Ernährung.* Zusammenfassender Vortrag über neuere Unters. des Schicksals der Eiweißstoffe der Nahrungsmittel im Organismus. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 629—49. Juni. [18/5.*] Vortrag. vor der Chem. Soc.) FRANZ.

Graham Lusk, *Nahrungsmittelökonomie.* Berechnung der Kosten der zur Ernährung erforderlichen Calorien in den hauptsächlichen Nahrungsmitteln für amerikanische Verhältnisse, Vergleich dieser Kosten mit dem Einkommen, Betonung

der hierbei meist vorhandenen Vergeudung. Die Darlegungen gipfeln in der Forderung, die Lebensmittelpackungen mit Angabe des Caloriengehaltes und in geeigneten Fällen mit einem Zeichen, das den n. Gehalt an nutzbarem Eiweiß kennzeichnet, zu versehen. (Journal of the Washington Academy of sciences 6. 387—96. 19/6. [14/4.*] New York. CORNELL Univ. Medical College.) SPIEGEL.

E. B. Forbes, *Studien über die mineralischen Elemente in der tierischen Ernährung.* Eine Reihe vollständiger Aschenanalysen von Nahrungsmitteln wurde vorgenommen mit Umrechnung der Bestandteile auf n. Lsgg., um die Daten mit dem Gleichgewicht von Base und S. im Organismus in Einklang zu bringen. Die Bestandteile tragen zur einen oder anderen Seite dieses Gleichgewichtes bei. Cerealien, Fleisch und Eier haben saure Asche, Früchte, Vegetabilien, Milch und die meisten Hülsenfrüchte alkalische. Wenn auch gesunde Tiere alle gewöhnlichen Überschüsse von S. in der Nahrung zu neutralisieren vermögen, ist es doch im Hinblick auf den möglichen Stoffverbrauch und auf Säurevergiftungen am sichersten, die Basen vorwiegen zu lassen. Bei den häufigen Säurevergiftungen von Säuglingen und älteren Kindern liefern Molken und Na-Citrat wertvolle Mineralstoffe. — Ferner wurde eine besonders eingehende Forschung den Aschebestandteilen des „bluegrass" (Alopecurus geniculatus) wegen seiner besonderen Bedeutung für den Farmbetrieb gewidmet. Seine Mineralbestandteile wechseln um mehr als 100% nach der Fruchtbarkeit des Bodens und üben entsprechenden Einfluß auf die Knochen der damit ernährten Tiere. — Die besondere Bedeutung des J in seiner Beziehung zum Kropf usw. veranlaßte Beststt. in zahlreichen Proben pflanzlicher und tierischer Nahrungsmittel. Es fand sich in etwa $^1/_5$ der untersuchten Proben, aber gewöhnlich nur in Spuren, beträchtlich nur in Agar und irischem Moos (andere Seepflanzen wurden nicht untersucht); von tierischen Prodd. enthielten nur Haar und Huf vom Schwein mehr als Spuren. Im ganzen ergibt sich aus den Einzelergebnissen, daß die wichtigeren J-Quellen in der menschlichen Nahrung die Gartenfrüchte sind, wenn es sich auch zuweilen in Cerealien findet, in den tierischen Futtermitteln Heu, Futterähren und Ensilage. Es fand sich keine ständige oder geographische Verteilung des J, auch nicht in Beziehung zum V. von Kropf in der Wachstumsgegend, im allgemeinen erscheint es als zufälliger Bestandteil.

Schließlich wurden an Schweinen und Milchkühen Verss. über den Mineralstoffwechsel angestellt. Bei ausschließlicher Kornfütterung zeigen diese Tiere verzögerte Entw. des Eiweiß- und Knochen-, Überentw. des Fettgewebes. Das Knochenwachstum wird begünstigt durch Zusatz von Abwasser oder Magermilch, weniger von Leinsamenmehl und Weizenhalmen, noch weniger von Sojabohnen zum Korn. Diese Tatsachen sind direkt abhängig vom Gehalte der betreffenden Nahrungsmittel an den Elementen des Knochens. Das Verhältnis von Ca, Mg und P im Knochen hat starkes Bestreben zur Konstanz, kann aber innerhalb gewisser Grenzen durch Begrenzung der Nahrung geändert werden. Weit stärker aber ändert sich ihr Betrag mit der Zus. der Nahrung, er wird z. B. durch Zusatz von Bohnenmehl zu einer an Ca und P armen Nahrung stark vermehrt. Durch keine Art der Ernährung aber konnten Schweine mit so starken Knochen gezüchtet werden wie die auf der Weide gezogenen, die Körperbewegung scheint also auch eine Rolle zu spielen. Ein Unterschied zwischen anorganischen Phosphaten und Hypophosphiten in l. Form und organischen P-Verbb. (Glycerophosphaten, Hefenucleinsäure, Phytin) in dem Nährwert für wachsende Schweine ließ sich nicht feststellen; verschieden ist aber die Verträglichkeitsgrenze. Für Glycerophosphate wurde sie nicht erreicht, für o-Phosphate war sie deutlich niedriger, noch niedriger für Phytin und Nucleinsäure, am niedrigsten für Hypophosphite. — Milchkühe

verlieren während ausgiebiger Milcherzeugung bei gewöhnlicher Winterfütterung in Mengen, die zur Aufrechthaltung des Lebendgewichtes genügen und reichlichen Ansatz von N und S bewirken, stark und ständig Ca, Mg und P aus dem Knochengerüst, wenn diese auch reichlich im Futter zugeführt werden. Um so wichtiger ist ihre reichliche Zufuhr während und nach der Lactationszeit. (Journal of the Washington Academy of sciences **6**. 431—46. 19/7. [21/4.*] Ohio Agric. Exp. Station.) SPIEGEL.

L. Lichtwitz, *Untersuchungen über die Ernährung im Kriege.* Es wird über die Ernährungsverhältnisse der Göttinger Bevölkerung in den Monaten Mai und Juni 1916 berichtet. Aus den Unterss. ging hervor, daß die Höhe des Eiweiß- und Caloriengehaltes der Nahrung in der Beobachtungszeit zwar nicht als reichlich, aber als für lange Zeiträume ausreichend angesehen werden konnte. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 937—40. 21/8. Göttingen. Med. Univ.-Klinik.) BORINSKI.

Grumme, *Abhängigkeit des Fortpflanzungsvermögens vom Eiweißgehalt der Nahrung.* Vf. zieht aus Beobachtungen an Gänseeiern die Schlußfolgerung, daß bei ungenügender Eiweißzufuhr die Fortpflanzungsfähigkeit hochgradig herabgesetzt wird. Das Eiweißminimum im Futter der Tiere war unterschritten, da eine physiologische Funktion durch Eiweißmangel stark gelitten hatte. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1223—24. 22/8. Fohrde.) BORINSKI.

Anton Regnier, *Über den Einfluß diätetischer Maßnahmen auf das osmotische Gleichgewicht des Blutes beim normalen Menschen. 1. Mitteilung.* Die Ergebnisse der Arbeit sind in den folgenden Punkten zusammengefaßt. Eine einmalige Mehrzufuhr von NaCl ohne Mehrzufuhr von W. bei einer normalen Standardkost führt je nach dem Zustand des Wasserdepots im Körper entweder zu einer kurzdauernden Erhöhung der molekularen Konzentration des Blutes oder zu einer längerdauernder Hydrämie bei verzögerter NaCl-Ausscheidung. Bei gleichzeitiger Einschränkung der Wasserzufuhr kann es hier anfangs zu einer Störung der Blutisotonie kommen, indem nicht rasch genug entsprechende Wassermengen aus den Gewebsdepots nachströmen. — Einmalige größere Wasserzufuhr braucht die Blutzus. nicht in erkennbarer Weise zu beeinflussen. Elf Tage dauernde vermehrte Flüssigkeitszufuhr (täglich $6^1/_2$ l) führt zu einer Verschiebung zwischen der renalen und extrarenalen Wasserausscheidung, indem relativ mehr W. durch die Nieren, weniger auf extrarenalem Wege ausgeschieden wird. Hierbei dickt sich das Blut ein, und seine molekulare Konzentration nimmt zu. Die Nieren büßen dabei ihre normale Konzentrierfähigkeit ein. Der Übergang dieser Trinkperiode zu einer solchen mit normaler Flüssigkeitszufuhr bewirkt zunächst eine weitere Eindickung des Blutes u. einen weiteren Anstieg der osmotischen Konzentration. Die Gefrierpunktserniedrigung kann hierbei Werte erreichen, wie sie bisher nur bei Nierenkranken im Stadium der renalen Dekompensation beobachtet worden sind. — Bei NaCl-armer Kost kann eine Zunahme der extrarenalen Ausscheidung eintreten. Hierbei dickte sich in dem beobachteten Falle das Blut ein, und die molekulare Konzentration nahm zu. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **18**. 139—64. 4/7. Straßburg i/E. Med. Univ.-Poliklinik.) RONA.

George Graham, *Schwankungen im Blutzucker bei Gesundheit.* Darreichung von 100 g Glucose veranlaßt plötzliche Hebung des Blutzuckerspiegels beim gesunden Menschen, die innerhalb 10 Min. auftreten kann, das Maximum gewöhnlich in 20 Min. erreicht und in $1—1^1/_2$ Stdn. abgeklungen ist. Unter Verhältnissen, die Ermüdung bedingen, ist die Steigerung erheblicher, und geht sie erst in 3 bis 4 Stdn. zur ursprünglichen Höhe zurück. Es wird angenommen, daß die normale

Steigerung nicht darauf beruht, daß die Leber nicht imstande ist, den Zucker aufzunehmen, sondern daß der Extrazucker auf dem Wege zu den Muskeln und anderen Speichern sich befindet; die Verhältnisse im Ermüdungszustande würden sich dann durch ein gewisses Versagen dieser Speicher erklären. (Journ. of Physiol. **50**. 285—95. 24/7. St. BARTHOLOMEWs Hospital. Patholog. u. chem. Labb.)
SPIEGEL.

J. S. Haldane und **J. G. Priestley**, *Die Regelung der Ausscheidung von Wasser durch die Nieren. I.* Es sollten die Beziehungen zwischen dieser Ausscheidung und der damit etwa in Beziehung stehenden Verdünnung des Blutes ermittelt werden. Als Mittel zur Steigerung und Verminderung der Ausscheidung in den am Menschen ausgeführten Verss. dienten starke Zufuhr von Fl., bezw. starkes Schwitzen. Um die Änderung der Blutkonzentration zu verfolgen, diente zunächst Best. des Hämoglobingehaltes mittels des App. von GOWERS-HALDANE oder durch Vergleichung der Färbung in zwei gewöhnlichen Probiergläsern (vergl. HALDANE und SMITH, Amer. Journ. Physiol. **36**. 239). — Bei der starken Diurese nach Zufuhr von W. oder verd. Salzlsgg. ließ sich keine entsprechende Verdünnung des Blutes auf diesem Wege nachweisen. Auch die Verminderung der Harnausscheidung nach starkem Schwitzen zeigte keine Abhängigkeit von der allgemeinen Blutkonzentration, doch kann hier eine Zunahme dieser eintreten. (Journ. of Physiol. **50**. 296—303. 24/7.)
SPIEGEL.

J. G. Priestley, *Die Regelung der Ausscheidung von Wasser durch die Nieren. II.* (I. Mitteilung vgl. vorst. Ref.) Nachdem die Best. des Hämoglobins für den Zusammenhang der Blutkonzentration mit der Harnausscheidung keine befriedigenden Ergebnisse geliefert hatte, wurden andere Verff. zur Best. der Konzentrationsänderung geprüft. Best. des Refraktionsindex von Serum und Plasma befriedigte auch nicht. Besseren Erfolg gab Best. der elektrischen Leitfähigkeit des Serums. Das Trinken großer Mengen von Fl., das starke Diurese im Gefolge hat, ergab Verminderung der Leitfähigkeit nach W., Steigerung nach verd. Salzlsgg., die im Gegensatze zu jenem den Hämoglobingehalt herabsetzen. Beim Abklingen der Diurese kehren Leitfähigkeit und Hämoglobingehalt zu den ursprünglichen Werten zurück. Der Grad der Veränderungen im Blute ist sehr gering im Verhältnis zu der Änderung der Harnausscheidung. Im Zusammenhange damit wird daran erinnert, wie geringe Änderungen in der CO_2-Spannung der Alveolarluft große Änderungen in der Lungenventilatlon bedingen. (Journ. of Physiol. **50**. 304—11. 24/7.)
SPIEGEL.

A. S. Leyton, **H. G. Leyton** und **S. C. M. Sowton**, *Über anaphylaktische Wirkungen, die sich bei Durchströmungsversuchen am ausgeschnittenen Herzen zeigen.* Auf das isolierte Herz normaler Meerschweinchen wirkt normales Pferdeserum bei Durchströmung in Stärke von 10—20% so ausgesprochen herabsetzend, daß aus den in der Literatur vorliegenden Verss. mit sensibilisierten Meerschweinchenherzen oder mit Mischungen von sensibilisierten Seren und normalem Pferdeserum keine Schlüsse gezogen werden können. Auf das normale Kaninchenherz wirkt normales Pferdeserum bei 10% und darunter ein wenig herabsetzend, von da bis zu 20% aber ausgesprochen anregend; im letzten Sinne wirkt auch normales Kaninchenserum und Mischung von diesem mit normalem Pferdeserum, die ebenso auf das sensibilisierte Kaninchenherz wirkt. Anaphylaktisches Serum, von sensibilisierten Kaninchen, die die toxische Gabe Pferdeserum erhalten und anaphylaktische Erscheinungen gezeigt haben, wirken auf sensibilisierte, wie auf normale Kaninchenherzen nicht ständig depressiv oder toxisch. Wird aber derartiges Serum mit normalem Pferdeserum vermischt, so tritt beim sensibilisierten, wie beim normalen

Kaninchenherzen ausgesprochene Depression ein, oft bis zu vollständiger Beseitigung des Schlagens, das dann auch durch nachfolgende Durchströmung mit RINGER-LOCKEscher Lsg. zuweilen nicht wiederhergestellt wird. Diese Beobachtungen sollen erst gemeinsam mit anderen, später zu veröffentlichenden in ihrer Bedeutung erörtert werden. (Journ. of Physiol. **50**. 265—84. 24/7. Univ. Leeds. Abt. f. Pathologie.) SPIEGEL.

Kwanji Tsuji, *Milchsäurestoffwechsel im isolierten Herzen (Herzlungenpräparat).* Im kreisenden Blute eines solchen Präparates wird unter annähernd n. Bedingungen Milchsäure gebildet, die danach wohl als eins der n. Stoffwechselprodd. bei Muskeltätigkeit betrachtet werden kann. Ihre B. ist vermehrt bei Vergiftung mit Chlf. und in Ggw. von genügendem O_2-Vorrat. Wird aber der Herzschlag durch Zusatz von Adrenalin oder einer Aminosäure (Alanin, Glycin oder Erepton) zum kreisenden Blute beschleunigt, oder wird die Arbeit des Herzens durch Änderungen im Blutdruck vermehrt, so wird nicht nur keine Milchsäure gebildet, sondern verschwindet auch die ursprünglich vorhandene. Andererseits bildet sich Milchsäure, wenn der Herzschlag durch Reizung des Vagus behindert wird. Alle diese Erscheinungen lassen sich wahrscheinlich durch Änderungen im Coronarkreislauf und in der O_2-Zufuhr zum Herzen erklären. — Zugleich mit der Zunahme der Milchsäure findet sich auch geringe Zunahme des NH_3. Die Aminosäuren, die im kreisenden Blut vorhanden sind oder ihm zugesetzt werden, können vom Herzen nicht ausgenutzt werden. Für die B. von Harnstoff in ihm fand sich kein Anzeichen. (Journ. of Physiol. **50**. 312—21. 24/7. University College. Inst. f. Physiol.) SPIEGEL.

J. N. Langley, *Beobachtungen über den entnervten Muskel.* In Fortsetzung von Verss. des Vfs. und KATOS (Journ. of Physiol. **49**. 432) am Kaninchen wurde festgestellt, daß weder passive Bewegung, noch durch elektrische Reizung herbeigeführte aktive mit Sicherheit den Gewichtsverlust des entnervten Muskels verhindert. Seine Atrophie kann daher keine Nichtgebrauchsatrophie im gewöhnlichen Sinne, nämlich durch fehlende Kontraktion bedingt, sein. Da der entnervte Muskel in ständiger fibrillärer Bewegung ist, könnte es sich um Ermüdungsatrophie handeln. Durch örtliche Anwendung und auch durch intravenöse von l. Ca-Salzen wird die fibrilläre Bewegung ganz oder nahezu zum Stillstand gebracht; demgemäß wurde versucht, die Atrophie durch Beimengung von Ca-Lactat zum Futter der Versuchstiere zu beeinflussen. In einem Vers. von 23 Tagen war die Atrophie nicht verzögert, aber auch die Fibrillenbewegung noch im Gange; in einem anderen von 60 Tagen trat beträchtliche Regeneration des Nerven u. eine gewisse Erholung des Muskels ein bei Verringerung der Fibrillenbewegung. (Journ. of Physiol. **50**. 335—44. 24/7. Cambridge. Physiol. Lab.) SPIEGEL.

Richard Henrichs, *Röntgenologische Studien über die physiologische Verdauung beim Kaninchen und beim Hund, sowie über die Einwirkung des Resaldols auf den Magen-Darmkanal des Hundes.* Die eigentliche Wrkg. des *Resaldols* (des Resorcinbenzoylcarbonsäureäthylesters) ist eine Dünndarmwrkg., die in einer starken Erschlaffung des Normaltonus besteht. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **164**. 303—46. 29/6. Bonn. Med. Univ.-Poliklinik.) RONA.

Julie Cohn und **Willy Heimann**, *Weitere Untersuchungen über Verdauungslipämie.* Nach Butter- und Sahnengenuß kommt es zu einer intensiven Fettvermehrung im Serum; der Cholesterin- und Lecithingehalt des Serums ist während der Verdauungslipämie nicht vermehrt. Die Aufrahmung des lipämischen Serums ist durch die Anreicherung des Fettes an der Oberfläche, nicht durch die der

Cholesterins bedingt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **18**. 213—19. 4/7. Stettin. Inn. Abt. u. bakt.-chem. Lab. d. städt. Krankenhauses.) Rona.

W. Cramer, *Über den biochemischen Mechanismus des Wachstums.* An n. Geweben u. an Mäusecarcinomen von verschiedener Wachstumsgeschwindigkeit ließ sich zeigen, daß der Gehalt an W. mit der Wachstumsgeschwindigkeit sich ändert, so daß er bei schnellwachsenden Geweben am höchsten, bei langsam wachsenden am niedrigsten ist. Dies bedeutet, daß schnell wachsende Zellen ihr Protoplasma mit verhältnismäßig weniger von den komplexen organischen Stoffen, wie Proteinen, Lipoiden usw., und verhältnismäßig mehr W. aufbauen. Diese Variationen werden Unterschieden in der Aufsaugungsfähigkeit zugeschrieben. (Journ. of Physiol. **50**. 322—34. 24/7. London. Labb. d. Imperial Cancer Research Fund.) Spiegel.

Adolf Oswald, *Über die Wirkung der Schilddrüse auf den Blutkreislauf.* Als wesentlichstes Ergebnis der Unterss. ist hervorzuheben, daß das *Jodthyreoglobulin* die Eigenschaft besitzt, den Tonus des animalen und vegetativen Nervensystems in exquisiter Weise zu erhöhen. Die physiologischen Eigenschaften des Jodthyreoglobulins erklären die Mehrzahl der klinischen Symptome sowohl der Hypo- wie der Hyperthyreosen. (Pflügers Arch. d. Physiol. **164**. 506—82. 28/7. Zürich. Pharmakol. Inst. d. Univ.) Rona.

Leon Asher, *Die physiologischen Wirkungen des Schilddrüsensekretes und Methoden zu ihrem Nachweis.* (Vgl. Ztschr. f. Biologie **66**. 167; C. **1916**. I. 1164.) Mit Hilfe der Reizung der Schilddrüsennerven konnte bewiesen werden, daß gewisse biologische Rkk., die man mit Schilddrüsenpräparaten erhält, auf ihrem Gehalt an dem inneren Sekret der Schilddrüse beruhen. Für praktische Zwecke ist die brauchbarste Rk. zum Nachweis von Schilddrüsensekret die Verstärkung der Adrenalinwirkung am Laewen-Trendelenburgschen Präparat. Es gelingt, mit Hilfe dieser Methode im Blute echter Basedowscher Fälle das Vorhandensein vermehrten Schilddrüsensekretes nachzuweisen. Ferner kann man auf diesem Wege den Nachweis führen, daß durch Fütterung von Ratten mit Schilddrüsentabletten vermehrte B. von Schilddrüsensekret hervorgerufen wird. Die biologisch wichtigsten Rkk. werden nicht allein durch Schilddrüsenextrakte, sondern auch durch das eiweißfreie und fast jodfreie *Thyreoglandol* (Hersteller: Hoffmann-La Roche, Basel) erhalten. Es besitzt die gleiche Stoffwechselwrkg. wie vollwertige Schilddrüse. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 1028—30. 24/8. Bern. Phys. Inst. d. Univ.) Borinski.

J. Pal, *Über die Wirkung der Hypophysenextrakte auf die Magensaftausscheidung und die Drüsensekretion im allgemeinen.* (Vgl. Dtsch. med. Wochenschr. **41**. 1537; C. **1916**. I. 306.) Mitteilung über die Wrkg. des Extraktes aus dem infundibulären Teil der Hypophyse auf die Magensekretion, auf die Leistung der Niere und anderer exokriner Drüsen, sowie auf die Schilddrüsen. Zusammenfassend wird gesagt, daß der Extrakt auf gewisse Drüsen hemmend wirkt. Es ist dies beim Menschen in Hypersekretionszuständen, und zwar für die Niere (Diabetes insipidus), die Magenschleimhaut (Hyperacidität) und auch für die Schilddrüse (Hyperthyreoidismus) nachweisbar. Der Hypophysenextrakt wirkt andererseits fördernd auf die Sekretion der Milchdrüse u. auf die Ausscheidung in die Follikel der Schilddrüse, jedoch nur im Stadium der Hyperfunktion dieser Drüsen. Die Sekretion der innervierten Drüsenapparate (Magendrüsen, Niere etc.) ist nicht nur vom Erregungszustand der Sekretionsnerven, sondern auch von hemmenden Nerven abhängig. Auf der Erregung dieser Nerven, die im Sympathicus zu suchen sind, beruht die sekretionherabsetzende Wrkg. der Infundibularextrakte. Die Sekretions-

förderung dürfte der Hypophysenextrakt durch direkte Zellwirkung herbeiführen (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 1030—33. 24/8. Wien. I. Med. Abt. d. K. K. allgem Krankenhauses.) Borinski.

H. Boruttau, *Beiträge zur therapeutischen Jodwirkung.* Bei lange fortgesetzter Einverleibung kleiner Mengen Jod, sei es als Jodalkali, Jodeiweiß oder Jodfett wird gleichlaufend die überwiegende Menge des Jods prompt ausgeschieden. Organische Träger von Jod in beschränktem Maße ist nur der Lymphapp., bezw. die weißen Blutkörper; die Schilddrüse bewährt ihre elektive Jodaufnahme auch gegenüber kleinen Mengen. Eigentliche Speicherung, insbesondere in Gewebslipoiden findet bei solcher Darreichung nicht statt. Über hämodynamische Jodwirkung und Arteriosklerose vergl. Original. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **18**. 203—12. 4/7. Berlin.) Rona.

A.-Eug. Robert und **B. Sauton**, *Wirkung des Wismuts auf die Hühnerspirillose.* Im Gegensatze zu der Zersetzlichkeit der meisten Bi-Verbb. durch W. gibt es doch auch ganz beständige und Sauton (Compt. rend. de la Soc. de Biologie 17/1. 1914) hat bei einer solchen Behinderung des Wachstums von Tuberkelbacillen festgestellt. Zu den vorliegenden Verss. wurde nach Angabe von Cowley (The Chem. a. Drugg. **82**. 212) hergestelltes Na-*Bismutotartrat* verwendet, dessen völlig neutrale wss. Lsg. im Autoklaven sterilisiert werden kann und auch gegen die meisten Salze, Serum usw. beständig ist, durch Ca-Salze aber gefällt wird. In dieser Form vertragen gesunde Hühner 30—35 mg Bi pro kg, mit Spirillen infizierte nur 15—20 mg; intramuskulär werden von gesunden 100 mg ertragen; dabei scheidet sich aber ein Teil des Bi als weißer Nd. in den Geweben ab. Im Reagensglase ist die Lsg. von 1% Bi, der gleichen Menge infizierten Blutes zugesetzt, ohne Einw. auf die Spirillen. Im Organismus aber wirkt sie abtötend, wenn auch unregelmäßig, was wahrscheinlich durch Fixierung oder Unlöslichwerden bedingt ist. Jedenfalls zeigte das verwendete Präparat, und auch Bi in anderen Formen, Wirksamkeit nicht nur gegen Hühnerspirillose, sondern auch gegen Trypanosomenkrankheiten. (Ann. Inst. Pasteur **30**. 261—71. Juni.) Spiegel.

P. Schram, **W. Storm van Leeuwen** und **M. van der Made**, *Über die Wirkung von Äther auf Säugetierherz und Kreislauf.* Beim Narkotisieren einer intakten Katze mit Ä. unter künstlicher Atmung tritt Herzstillstand auf bei einem Äthergehalt des Blutes 0,250%. Das Verhältnis der Wirkungsgrade von Ä. und Chlf beträgt, ausgedrückt in Molekularkonzentrationen, unter Berücksichtigung des verschiedenartigen Verteilungsmodus dieser Narcotika auf Blutkörperchen und Plasma nach Verss. mit unverd. Blut 1 : 36. — Bei Ätherkonzentrationen im Blute, wie sie beim Narkotisieren normaler Tiere in Betracht kommen (0,13—0,14%), kann eine Blutdrucksenkung auftreten. Die Ätherkonzentrationen, die im Blute totnarkotisierter Tiere gefunden werden (ca. 0,17%), ist der Kreislauf einer Katze meistens schon deutlich geschädigt. (Pflügers Arch. d. Physiol. **165**. 123—49. 11/8. Utrecht. Pharmakol. Inst. der Reichsuniv.) Rona.

Fritz Schanz, *Die Lichtreaktion der Eiweißkörper.* Beim Linseneiweiß bewirkt das Licht regelmäßig eine Zunahme der mittels Ammoniumsulfat u. Kochsalz ausfällbaren Substanz. Weitere Verss. an Eier- u. Serumeiweiß ergaben, daß Wärme und Licht (vor allem die ultravioletten Strahlen) diese in alkal. und sauren Lsgg. in gleichem Sinn verändern; in alkal. Lsgg. werden die ausfällbaren Substanzen vermindert, in sauren vermehrt. Das alkal. Eiweiß absorbiert am stärksten. — Die Lichtveränderung der Eiweißlsgg. muß als Ausflockung bezeichnet werden. Ge-

fördert wird die Lichtreaktion durch Anwesenheit von Sauerstoff. (Pflügers Arch. d. Physiol. **164**. 445—56. 28/6.) Rona.

H. A. Gins und **R. Weber**, *Über den Nachweis des in die Blutbahn eingespritzten Vaccinevirus in inneren Organen bei Kaninchen.* Die Frage, ob das Vaccinevirus nach cutaner Impfung sich längere Zeit in der Zirkulation aufhält und in den inneren Organen nachweisbar ist, erfährt folgende Beantwortung: Die auch von anderer Seite festgestellte Tatsache, daß das Vaccinevirus sehr schnell aus der Blutbahn verschwindet, konnte bestätigt werden. Beim Calmette-Guérinschen Verf. ist das Virus in der Haut in sehr geringer Menge und keineswegs regelmäßig nachzuweisen. Dieses Virus verdankt sein Überleben wahrscheinlich der Tatsache, daß es unmittelbar nach der Injektion in Hautgefäße geriet u. dadurch der Abtötung im Organismus entging. Werden größere Virusmengen intravenös injiziert, so läßt sich Virus in verschieden großen Mengen in der Milz nachweisen, wenn die Verimpfung der Milz in den ersten 5 Stunden nach der Injektion erfolgt. Im Knochenmark konnte niemals Vaccinevirus nachgewiesen werden. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **82**. 143—54. 18/8. Berlin. Kgl. Inst. f. Infektionskrankh. „Robert Koch".) Borinski.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Serger, *Die Möglichkeit der Wiedergewinnung, bezw. des Wiederbrauchbarmachens des für bakteriologische Zwecke gebrauchten Agar-Agar.* Bei einer Nachprüfung des von Mohorcic vorgeschlagenen Verf. ergaben sich verschiedene Mängel, welche durch die nachstehende Arbeitsweise vermieden, bezw. beseitigt werden. — Die gebrauchten, aus der Petrischen Schale gezogenen Agarplatten werden verflüssigt, mit 0,1% Sublimat, welches in wenig W. gel. ist, versetzt, noch 20 Minuten fl. erhalten und dann mit 6—8% eines aus 2 Tln. trockener Tierkohle und 1 Teil Infusorienerde bestehenden Entfärbungspulvers vermischt. Man erhitzt unter öfterem Schütteln 10 Min. auf dem Dampfbade, filtriert durch einen Dampftrichter, läßt das Filtrat erkalten, reibt den Kuchen durch ein Sieb von 0,5 cm Maschenweite, führt mit der 10-fachen Menge W. an und läßt unter öfterem Umrühren 3 Stdn. stehen. Man gießt das W. ab, wiederholt den Vorgang noch zweimal, gibt die M. in Leinensäcke, berieselt sie 20 Stdn. mit k. W. und sammelt sie. Die M. ist dann zur Weiterverarbeitung fertig; sie enthält 2,2—2,4% lufttrockenen Agar-Agar. — Es werden einige Vorschriften zur Herst. von Agarnährböden unter Mitverwendung von wiedergewonnenem Agar-Agar mitgeteilt. (Pharm. Zentralhalle **57**. 07—10. 15/6. Chem.-pharm. Abt. d. med. Untersuchungsamtes an der Kaiser Wilhelm-Akad.) Düsterbehn.

Otto Meyerhof, *Untersuchungen über den Atmungsvorgang nitrifizierender Bakterien. I. Die Atmung des Nitratbildners.* Aus dem reichhaltigen Inhalt der Arbeit können hier als wichtigste Ergebnisse die folgenden hervorgehoben werden. Der Stoffwechselvorgang in den Flüssigkeitskulturen von Nitrobakter entspricht fast genau der Gleichung $NaNO_2 + O = NaNO_3$. Flüchtige Substanzen aus der Luft kommen für die Kohlenstoffernährung des Nitratbildners nicht in Betracht; dagegen findet kein Wachstum statt, wenn die gel. CO_2 der Fl. durch Schütteln mit KOH in abgeschlossenen Raume entzogen wird. Unter durchschnittlichen Zuchtbedingungen wird auf 135 Gewichtsteile oxydierten N ein Teil C assimiliert. Bei der Berechnung der Energieausnutzung der N-Oxydation für die C-Assimilation ergibt sich sowohl beim Nitrit- wie beim Nitratbildner ungefähr 5%. Neben der Nitrit-

oxydation und Kohlensäureassimilation findet keine energetisch in Betracht kommende Stoffwechselreaktion statt. Aus Messungen der Oxydationsgeschwindigkeit bei verschiedener Nitritkonzentration erhält man eine Kurve, die ein starkes Ansteigen der Geschwindigkeit mit wachsender Nitritkonzentration bis zu ca. 0,05% zeigt, dann ziemlich ebenen Verlauf (mit schwachem Optimum bei 0,1%) bis zu etwa 0,3%, und dann allmähliches Absinken derart, daß bei 4% die Atmung noch 26% der Optimalatmung ist. Veratmet wird nur ionisiertes NO_2'. — Vergleich des Einflusses wachsender Nitratkonzentration auf Atmung und Wachstum ergibt, daß in einem gewissen Konzentrationsbereich Atmung und Wachstum sich gegensinnig verhalten. In verdünnter Luft ist die Atmung des Nitratbilders (reversibel) gehemmt. Bei gänzlichem Fehlen von O während 3—4 Stdn. bei höherer Temp. (nicht bei 0°) wird die Atmung in der darauffolgenden Zeit um etwa 30% verringert. Die Atmungskurve bei verschiedener H'-Ionenkonzentration zeigt ein schmales Optimum zwischen $p_H = 8{,}3$ und 9,3 und einen steilen Abfall nach beiden Seiten, der die Nullinie bei $p_H = 5{,}6$ und 10,3 erreicht. Daraus erklärt sich, warum für die C-Assimilation außer der Luft-CO_2 auch Carbonat erforderlich ist. Für maximale Atmung und Wachstum der Kulturen sind bestimmte Konzentrationen O_2, NO_2', NO_3', OH' und Spuren von H_2SO_3 neben einem Alkalikation erforderlich. Die übrigen Salze der Nährlsg. spielen überwiegend die Rolle von Puffersubstanzen für die H'-Konzentration. Erst bei weitgehender Verdünnung dieser fremden Salze ergibt sich eine Wachstumsverlangsamung, die zeigt, daß Spuren von ihnen als „Nährsalze" erforderlich sind. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **164**. 353—427. 29/6. Kiel. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

V. K. Russ, *Die Toxine und Antitoxine der pyogenen Staphylokokken.* Die Staphylokokken produzieren ein echtes l. Toxin; das aus den Bakterienleibern extrahierbare Gift ist mit diesem identisch. Sowohl mit dem l. Toxin wie mit Bakterienleibern kann man durch Immunisierung Sera gewinnen, die antitoxisch wie auch antiinfektiöse Eigenschaften besitzen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **18**. 220—50. 4/7. Wien. Staatl. serotherap. Inst. und Inst. f. allg. u. exper. Patho. der Univ.) RONA.

M. van Riemsdyk, *Biologisch-epidemiologische Gedanken über die Frage der Diphtherie- und Pseudodiphtheriebacillen, mit besonderer Berücksichtigung des Bacillus Hofmanni.* Von der Gruppe der Pseudodiphtheriebacillen kommen für die bakteriologische Diphtheriediagnostik fast ausschließlich der HOFMANNsche Bacillus in Betracht. Sein Vorkommen und seine Verbreitung wird besprochen und der der LÖFFLERschen Bacillus gegenübergestellt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **8**. 29—88. 18/8. Amsterdam. Hyg.-bakteriol. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Alb. Klöcker, *Über die Bildung eines Fluorescein ähnlichen Stoffes in Kulturen von Aspergillus glaucus.* Der fragliche Stoff, zuerst bei Züchtung in Würze beobachtet, bildet sich allgemein, wenn der genannte Aspergillus oder der wahrscheinlich damit identische *Aspergillus regens* in zuckerhaltiger Fl. oder auf Würzegelatine gezüchtet wird. Nach Unters. von **Jessen-Hansen** handelt es sich nicht um Fluorescein, sondern um einen diesem nahestehenden Stoff. Er geht beim Schütteln in Ä. mit gelblicher Farbe u. in dicken Schichten wahrnehmbarer blauer Fluorescenz, daraus in NH_3 mit starker grüner, in NaOH mit rotbrauner Fluorescenz. Wss. Lsg. des gelben Rückstandes der äth. Lsg. fluoresciert schwach, NaOH färbt dann rotbraun mit starker grüner Fluorescenz, die beim Stehen verschwindet. Auch beim Stehen der Ä.-NH_3-Mischung verschwindet die Fluorescenz, während die NH_3-W. rötlich wird. Andere Aspergillusarten, sowie andere Schimmelpilze bilden

lerartige Stoffe nicht. Nur eine Penicilliumart zeigte schwache Fluorescenz in Würze und bei Behandlung der Würze, bezw. verflüssigten Würzegelatine mit Ä. u. NH_3. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **46**. 225—26. 2/9. [Januar.] Kopenhagen-Valby. CARLSBERG-Lab.) SPIEGEL.

H. Will, *Beiträge zur Kenntnis der Sproßpilze ohne Sporenbildung, welche in Brauereibetrieben und in deren Umgebung vorkommen.* VI. (Schluß-)Mitteilung. *Die Torulaceen. Pseudomycoderma vini.* (V. Mitteilung vgl. H. WILL u. J. SCHECKENBACH, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. **35**. 1; C. **1912**. I. 1791.) Nach Zusammenstellung der Hauptergebnisse aus den früheren Mitteilungen werden die Merkmale der einzelnen Kulturen aus der Münchener Sammlung gegeben u. wird versucht, sie in ein System zu bringen. Die meisten werden als Torulaceen betrachtet, wobei dieser Familienbegriff im Gegensatze zu HANSEN erweitert wird. Als morphologisch charakteristisch ist für sie nach den bisherigen Forschungen, daß die höher entwickelten Formen ein unverzweigtes oder verzweigtes Sproßmycel mehr oder minder langgestreckter Zellen (Stammglieder) bilden, die in der Regel fest aneinander haften und niemals in ein unseptiertes oder septiertes Fadenmycel übergehen. Die Entw. dieser Sproßmycelien ist bei den einzelnen Arten in verschiedenem Grade ausgebildet, auch von den Kulturbedingungen abhängig, kann selbst fast völlig fehlen, so daß nur mehr vereinzelte langgestreckte Zellen auftreten und die Vermehrung mit gedrungenen Zellformen überwiegt. Bisher als „typisch" bezeichnete Torulaarten werden als Gattung *Eutorula* abgeschieden, in der mehrere Arten, z. T. mit mehreren Varietäten, unterschieden werden, und der wahrscheinlich auch die „Rosahefen" und „roten Hefen" wenigstens teilweise unterzuordnen sind und auch die von KLÖCKER neuerdings wieder aufgestellte Gattung „Pseudosaccharomyces" untergeordnet wird. Organismen, die sich von den Eutorulaceen wesentlich durch das Fehlen von „Ölkörperchen" im Plasma der jüngeren Zellen unterscheiden, werden als Gattung *Torula* vereinigt, mit jenen aber noch in der Gruppe I. zusammengestellt. Ihr gegenüber ist Gruppe II. dadurch charakterisiert, daß verzweigte, aus langgestreckten wurstförmigen Zellen bestehende Sproßmycelien in den Vordergrund treten. Ihre Arten werden in der Gattung *Mycotorula* vereinigt. Das Schema der Torulaceen würde sich danach (wegen der Artabgrenzung vgl. Original) bisher folgendermaßen gestalten:

Familie Torulaceae

I. Gruppe		II. Gruppe
Gattung Eutorula	Gattung Torula	Gattung Mycotorula
Eutorula vulgaris var. a—d	Torula gelatinosa	Mycotorula craterica var. a—c
	Torula coriicolor	
Eutorula ellipsoidea		Mycotorula radioplicata var. a—c.
Eutorula vini		
Eutorula cerevisiae		
Eutorula rubra (Schimon) Will		
Eutorula sanguinea (Schimon) Will		

Eine Sonderstellung nimmt die in den früheren Mitteilungen als III. Gruppe behandelte Nr. 12 der Sammlung ein. In den äußeren Erscheinungen von einer gewissen Ähnlichkeit mit Mycoderma, unterscheidet sie sich von dieser Gattung 1. durch die spindelförmigen, an den Enden zugespitzten Zellen, die zu sehr langen,

dünnen, fadenförmigen auswachsen, 2. durch gewisse Erscheinungen bei Entstehung einer Oberflächenvegetation auf Nährflüssigkeiten („Fetttropfen", „Schüsselchen") 3. durch grobe, gekröseartige Faltung der Oberflächenvegetation auf solchen Fll. und auf der Oberfläche von Riesenkolonien, die auf den die Entw. besonders be günstigenden Nährböden, wie Rübenwassergelatine, mit Zotten bedeckt sind, 4. durch das, wenigstens einigen Zuckern gegenüber, stark ausgesprochene Gärvermögen. Die Art wird deshalb einer besonderen Gruppe *Pseudomycoderma* zugewiesen und als Pseudomycoderma vini bezeichnet. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **46**. 226—81. 2/9. [Febr.] München. Wissenschaftl. Station f. Brauerei.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Penau, *Sterilisierung des Wassers im Felde. — Neue Methode der Javellisierung. — Chemische Zusammensetzung der durch doppelte Umsetzung bereiteten Natriumhypochloritlösungen. — Bedingungen für die Beständigkeit dieser Lösungen.* Zur Herst. der beiden die Sterilisation des W. bewirkenden Lsgg. verfährt man in folgender Weise: Man verrührt 5 kg Chlorkalk mit 300 g aktivem Chlor pro kg in 50 l W., löst andererseits 5 kg 75%ig. Soda in 40 l W., gießt die Chlorkalklsg. unter Rühren in die Sodalsg., füllt auf 110 l auf, rührt noch einige Min. um, läßt 2—3 Stdn. absetzen und gießt die klare Fl. ab, wobei etwa 75 l Lsg. erhalten werden. Nach 48 Stdn. gibt man pro Liter Lsg. 0,20 g $KMnO_4$ hinzu und füllt in mit paraffinierten Korken verschlossene Flaschen ab. Diese Lsg. A enthält 10—10,5 g Chlor pro Liter. Zur Herst. der farblosen Lsg. B löst man 10 kg Natriumhyposulfit in 100 l W. — 500 l W. versetzt man zur Sterilisierung mit 250 ccm der Lsg. A, rührt 5 Min. um, gibt nach $^3/_4$ Stdn. 30 ccm der Lsg. B hinzu und rührt wieder 5 Min. um. Das W. ist jetzt trinkbar.

Die Analyse von 3 der obigen Hypochloritlsgg. ergab folgende Werte: NaCl: 11,327, 9,797, 8,760, NaOCl: 11,026, 11,030, 11,696, $NaClO_3$: 0,80, 0,75, 2,597, Na_2CO_3: 3,75, 4,28, 5,83, Na_2SO_4: 0,47, 2,84, 2,693, NaOH: 2,443, 2,552, 2,673. Die Haltbarkeit der Lsg. A ist eine tadellose, wenn organische Stoffe ferngehalten werden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 377—85. 16/6.) DÜSTERBEHN.

G. Salus, *Blutkohle als Entkeimungsmittel für kleine Trinkwassermengen, nebst Versuchen zur bakteriologischen Wasseruntersuchung.* Vf. hat in ähnlicher Weise wie KRAUS und BARBARÁ (vgl. Wien. klin. Wchschr. **28**. 1031; C. **1915**. II. 108) versucht, die adsorbierende Kraft der Blutkohle gegen pathogene Keime für die Sterilisation kleiner Wassermengen zu benutzen. Im Gegensatz zu den genannten Autoren verwendet SALUS kein Kohlefilter, sondern er schüttelt das zu entkeimende W. in einem Glaszylinder mit Blutkohle und filtriert es darauf durch ein Papierfilter. Von der Beschaffenheit des letzteren hängt der Erfolg des Verf. ab, da nur ein völlig klares Filtrat günstige bakteriologische Ergebnisse liefert. Gehen Teilchen der an sich harmlosen Kohle durch das Filter, so ist der Erfolg wegen der Keimspeicherung an der Kohle nur gering. Fll., welche viel kolloidale Substanzen enthalten, wie Milch u. Blutserum sind für die Entkeimung mit Blutkohle ungeeignet, weil ihre Kolloide von der Kohle offenbar stärker adsorbiert werden, als die Bakterien. — Beim Colinachweis im Trinkwasser kann eine Anreicherung der Colibakterien durch Tierkohle erzielt werden. Die Unterdrückung bezw. die Ausschaltung der Colibakterien wird in den Fällen, wo sie durch ihre Überzahl den Typhusnachweis in W. behindern, sehr gut durch die Verwendung von Bolus als Adsorbens erreicht. Bolus besitzt verschiedenen Bakterien gegenüber ein elektives Adsorptionsvermögen. Bei einer annähernd gleichen Einsaat

on Kokken, Typhusbacillen und Colibakterien enthielten die Bolusausstriche am eichlichsten die Kokken, dann folgten Typhusbacillen, während Colibakterien am pärlichsten vorhanden waren. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 846—49. 6/7. Prag. Hyg. Inst. d. deutschen Univ.) BORINSKI.

Rothea, *Vergiftung der Tauben des Militärtaubenschlages von Grenoble durch die Samen der Futterwicken.* Es wurde vom Vf. festgestellt, daß Tauben des genannten Taubenschlages mehrfach den Samen einer giftigen, HCN-haltigen Art on Vicia sativa zum Opfer gefallen sind, weshalb die Samen von Vicia sativa als Taubenfutter ausgeschlossen werden sollten. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **23**. 12—19. Juli-August.) DÜSTERBEHN.

F. Scurti und **F. Tacchini**, *Über die Zusammensetzung von piemontesischem Wermut.* Aus den in mehreren Tabellen wiedergegebenen Analysenzahlen von 42 Proben Wermut verschiedener Herkunft lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die Zus. schwankt je nach Herkunft und Marke. Man kann hauptsächlich zwei Gruppen unterscheiden, weniger alkoholreiche und stark süße, der sogenannte „Frauenwermut", und stärker alkoholreiche und weniger süße, der sogenannte französische Wermut, erstere mehr für lokalen Gebrauch, letztere für die Ausfuhr bestimmt. Der Alkoholgehalt schwankt zwischen 12 u. 19 Vol.-%, der des Zuckers zwischen 51 und 207‰, als Mittelwerte kommen 15—16% A. und 150—160‰ Zucker in Betracht. Zuckerfreier Extrakt 11,2—54,0‰, Gesamtsäure 2,0—6,37‰, im Mittel 3—4‰, flüchtige S. 0,24—2,04‰, Glycerin 3,0—11,26‰, Asche 0,60 bis 3,62‰, im Mittel 1,5—2,0‰. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 299—313. [April.] Turin. Landwirtsch. Vers.-Station.) GRIMME.

Jean Effront, *Einfluß der Phosphate bei der Amylolyse innerhalb des Magens.* Die in der früheren Mitteilung (S. 69) aus Verss. in vitro gezogenen Schlüsse werden durch die Ergebnisse der Unters. von Magensaft nach dem Probefrühstück von 30 g Brot und 400 ccm W. im allgemeinen bestätigt. Vollbrot zeigt leichtere Amylolyse als Weißbrot. Das Phosphat begünstigt die Speichelverdauung auch innerhalb des Magens, es verlangsamt die Magensekretion im Beginn der Verdauung und neutralisiert die freie S. Die Speichelverdauung im Magen kommt normalerweise nach den ersten 15 Minuten zum Stillstand, wobei 50—80% der absorbierten Stärke gel. sind; in den langsamen Phasen der Verdauung regt das Phosphat die Sekretion an u. führt es die Acidität wieder herbei. Die Rolle der Phosphate beschränkt sich nicht auf die Amylolyse im Magen, sondern tritt, wie Vf. früher gezeigt hat, besonders noch durch Aktivitätssteigerung der wirksamen Substanz in der Pankreasamylolyse hervor. — Bei den hier ausgeführten Unterss. von Magensaft wurden dessen Volumen, Acidität, freie HCl, Gehalt an gel. Stärke, gebildeter Maltose und ungel. Stärke bestimmt. (Moniteur scient. [V] **6**. I. 49—53. März.) SPIEGEL.

K. Scheringa, *Das Bleichen von Mehl mit Hilfe von Stickstoffdioxyd.* Ungebleichtes Mehl kann aus der Luft Nitrit aufnehmen. Frisch gemahlenes Mehl enthält aber sehr unbedeutende Mengen Nitrit. Für die Best. des Nitrits kommt das Reagens von GRIESS in Betracht. Es wird darauf hingewiesen, daß im gebleichten Mehl schädlich wirkende Stoffe enthalten sein können. (Chemisch Weekblad **13**. 840—49. 15/7; Pharmaceutisch Weekblad **53**. 945—54. 15/7. 7. Konferenz d. Nahrungsmittelchemie. Holl. Ges. zur Förderung d. Pharmazie.) SCHÖNFELD.

F. A. Steensma, *Ist der Gebrauch von mit Stickstoffdioxyd gebleichtem Mehl schädlich für die Gesundheit?* (Vgl. vorsteh. Ref.) Es ist möglich, daß durch das

Bleichen von Mehl die Vitamine physiologisch unwirksam werden. Die kleinen im Mehl zurückbleibenden Nitritmengen können nicht als gesundheitsschädlich betrachtet werden. (Chemisch Weekblad **13**. 849—54. 15/7.; Pharmaceutisch Weekblad **53**. 955—60. 15/7.) SCHÖNFELD.

G. Fendler, G. Schikorra und **W. Stüber**, *Ersatzmittel für Nahrungsmittel, Surrogate und ähnliche Erzeugnisse.* Mitteilung von Untersuchungsergebnissen und kritische Besprechung einer Reihe von Kriegserzeugnissen. Im einzelnen werden behandelt: Ersatzmittel u. Surrogate für Fleisch u. Fleischerzeugnisse, Eisurrogate, Ersatzmittel und Surrogate für Speisefette, für Getreidemehle und Getreidemehlzubereitungen, für Milch und Milcherzeugnisse, für Honig und Marmeladen, Kakao und Kaffee, Suppenpulver, ferner Seifenersatzprodd. und andere Gebrauchsgegenstände. (Öff. Gesundheitspflege **1**. 377—92. Juli u. 441—50. August. Berlin. Chem. Abt. d. Medizinalamtes d. Stadt.) BORINSKI.

A. Beythien und **H. Hempel**, *Über die Tätigkeit des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden im Jahre 1915.* (Vgl. Pharm. Zentralhalle **56**. 195; C. **1915**. II. 1021.) Die im vorigen Bericht ausgesprochene Ansicht, daß der Krieg keine nennenswerte Zunahme der Nahrungsmittelverfälschung zur Folge gehabt habe, konnte nach den im zweiten Kriegsjahre gemachten Erfahrungen, besonders was den Milchhandel und die Präparate zur Selbstherst. von Nahrungsmitteln, die sog. Ersatzstoffe und Streckungsmittel, betrifft, nicht aufrecht erhalten werden. Untersucht wurden im ganzen 5775 Proben gegen 7458 im Jahre 1914 und 9210 im Jahre 1913, von denen 19,40 gegen 12,95% im Jahre 1914 beanstandet wurden. Nach Abzug der Milchunters. ergaben sich 11,8% Beanstandungen. — Fleisch und Wurst. Ein unter der Bezeichnung Vollkost für die Zwecke der Massenernährung angebotenes Prod. erwies sich als ein Gemisch aus 64% Maisgries, 20% Nudeln, 6% Dörrgemüse, 1% Fleisch und 9% NaCl, welches den angegebenen Nährwert nicht besaß. — Fleischextrakt, Bouillonwürfel. Der MOHRsche Ochsena-Pflanzenfleischextrakt, bezw. Ochsenagelee enthielt 10,82, bezw. 81,36% W., 8,25, bezw. 0,76% Fett, 31,37, bezw. 4,82% N-Substanz, 50,14, bezw. 9,93% Asche, 41,53, bezw. 8,19% NaCl, aber kein Kreatinin. — Eikonserven. Lactoeipulver bestand aus 10,78% W., 11,37% Fett, 69,11% N-Substanz, 63,61% Casein, 5,00% Asche, 1,93% Gesamtphosphorsäure, 0,35% Lecithinphosphorsäure, Ovolineiweißpulver aus 11,22% W., 16,48% Fett, 59,75% N-Substanz, 6,85% Asche, 0,54% Lecithinphosphorsäure, 2,98% NaCl; in beiden Prodd. war ein gelber Teerfarbstoff, aber keine Stärke vorhanden. Das „echte Dresdener Eipulver" bestand lediglich aus gelb gefärbtem Mehl, Albumin und Salzen. KARL FR. TÖLLNERS Milchei erwies sich als ein gelb gefärbtes Gemisch von Casein, Milchzucker, Kartoffelmehl u. Mineralstoffen, KARL FR. TÖLLNERS vegetabilisches Ei gleichfalls als ein Gemenge von Pflanzenkleber, viel Milchzucker, Kartoffelmehl, Farbe u. Mineralstoffen. — Eigolinersatz für Ei bestand in der Hauptsache aus Stärkemehl u. enthielt Eisubstanz nur in verschwindend geringer Menge. — Kavaliereiersatz bestand aus gefärbtem Kleber, Eierersatz „Gloria" aus gelb gefärbtem Stärkemehl.

Milch- u. Molkereierzeugnisse. Beanstandet wurden 27% Milchproben gegen 13,6% im Vorjahre. In 68,6% der Beanstandungen war Minderwertigkeit die Ursache. Von 276 Proben Sahne mußten 61 beanstandet werden. BAUERS Milchvermehrer erwies sich als ein Gemisch von Reismehl u. Zucker. Kunstmilch bestand aus wss. Emulsionen von Hanfsamen und Nüssen mit Zusatz von Milchzucker. — Käse und Quark. Ein „feinster Neuschateller"-Käse bestand aus gesalzenem und gepfeffertem, mit Kartoffelmehl versetztem Ziegenquark. — Butter, Butterpulver, Butterstreckungspulver u. Buttersparer erwiesen sich als gelb gefärbte

Mischungen von Kartoffelmehl mit 10—20% NaCl u. etwas Natron. Ein „Natura Butterersatz“ bestand zu $^1/_4$ aus Butter und zu $^3/_4$ aus Kartoffelstärkekleister. „Deutsche K-Butter“ von L. Kroner in Lübeck war ein Gemisch von etwa $^1/_4$ Butter und einem aus viel W., Stärke und Käsestoff hergestellten Kleister. — Gesundheits- und Spezialbrote. Von den zur Erhöhung des Eiweißgehaltes benutzten Zusatzstoffen bestanden Aleuronat, Pflanzeneiweiß, Albumin- und einige Sorten Konglutinmehl aus nahezu reinem Weizenkleber; Agumamehl mit 8% Fett und 46% Protein war aus entfetteten Sojabohnen, Keimmehl mit 11% Fett und 2% Protein aus Malzkeimen, Diakostmehl aus Mandeln hergestellt worden. Klebermehl erwies sich demgegenüber als nahezu unverändertes Weizenmehl. Finklanbrot enthielt in der Trockensubstanz 14,08% N-Substanz, 2,28% Fett und 2,24% Rohfaser, gehört also zu den Vollkornbroten. Blutbrot oder Bluteiweißbrot nach Kobert enthielt 10,36 u. 13,84% Protein in der Trockensubstanz.

Fruchtsäfte und Marmeladen. Eine große Zahl von Ersatzmitteln für Zitronensaft der Liebesgabenindustrie bestand in der Hauptsache aus Gemischen von Zucker mit etwas Citronensäure oder auch Weinsäure. 3 als feine Saxonia-Zucker-Himbeermarmelade bezeichneten Prodd. erwiesen sich als ein gefärbter und aromatisierter Mehlkleister, andere Marmeladenersatze als gefärbter und aromatisierter Mohrrüben- u. Kohlrübenbrei, der bis zu 66,68% W. enthielt und in alkoh. Gärung übergegangen war. — Honig. „Feinster Lößnitzer Fruchthonig“ bestand lediglich aus einem gefärbten, parfümierten, mit etwas S. versetzten, 20% Zucker enthaltenden Sirup. Als „Fruchthonigpulver“ wurde der zur Herst. des eben genannten Präparates bestimmte, feste, gefärbte und parfümierte Zucker verkauft. — Punsch- u. Grogextrakte. Germaniaalkoholwürfel bestanden aus kleinen, viereckigen, mit starkem Branntwein gefüllten Fläschchen. Glühpunschessenz erwies sich als eine künstlich rot gefärbte Lsg. von äth. Ölen in 45%ig. A. Grog- und Punschwürfel bestanden aus einem Gemisch von künstlich gefärbter Gelatine mit Zucker, A. und aromatischen Essenzen, das noch w. u. fl. in würfelförmige Pappkästen gegossen worden war. „Alkohol in fester Form“ enthielt neben 22% Gelatine u. Zucker 55% W. u. 23% A. Kaiserpunschpulver, Trockenpunschextrakt u. dgl. waren Gemische von rot gefärbtem Zucker mit Weinsäure und Gewürzen. — Tee. Ein als Teersatz bezeichneter „Waldtee“ bestand aus den getrockneten Blättern von Brombeeren, Himbeeren, Erdbeeren und Waldmeister neben Heidekraut und ungemahlenen Kakaoschalen. — Kaffee. „Schäfers Gesundheitskaffee“ bestand lediglich aus gebrannter Gerste u. Früchten. Kaffeetabletten „Mokkaextrakt“ enthielten neben Traganth gegen 30% Milchzucker, Dresdokaffeetabletten bestanden zum größten Teil aus Surrogaten. — Schokolade. Von 25 Proben der Liebesgabenindustrie waren 10 verfälscht, der Rest auch nicht tadellos. A. Schäfers „Somnol“ enthielt 64% Zucker. Nährkakao (Milchliesl) bestand aus rund 22% Rohrzucker, 58% Milchzucker und 20% Kakao, Lebona-Milchzuckerkakao aus 37% Zucker, 25% Milchzucker, 38% Kakao. Dresdokakaotabletten enthielten 59% Zucker u. etwa 41% stark schalenhaltigen Kakao. Schokolana erwies sich als ein Gemisch von schalenreichem Kakao mit viel Zucker und verschiedenen Mehlen. — Seife, Soda, Waschmittel. Eine sog. Benzinseife „Benzo“ enthielt neben 4,50% Bzn. und 8,3% in HCl unl. Stoffen nur 49,60% Fettsäure, eine fl. Waschseife sogar nur 22,45% Fettsäure. Sog. Oranienburger Kernseife, zum Preise von 1,40 M. pro kg, enthielt 52,01, bezw. 59,06% W. und 27,25, bezw. 12,79% Fettsäure. Seifenpulver Sodin enthielt rund 18% W., 25% Seife u. 57% Soda, Puritanwaschpulver 35% W., 3% Seife, 62% Soda, Benzinseifenmehl I. 37% W., 12% Seife, 51% Soda u. eine Spur Bzn., Benzinseifenmehl II. 10% W., 20% Seife, 70% Soda u. eine Spur Bzn., Bombastuswasch- und Bleichpulver 14% W., 16% Seife, 68% Soda, 2% Borax, Wöllners „Schneeweiß“ bestand aus feuchter Soda, 2—3% Seife und 10—11%

Wasserglas, Intensivreiniger aus einer wss. Wasserglaslsg., VOIGTs selbsttätiger Wasch- u. Bleichextrakt aus technisch reinem Natriumperoxyd.

Geheimmittel u. Spezialitäten. Ohrenzäpfchen des „Operateurs" LORBEER in Bad Sulza bestanden lediglich aus Watte, die mit einem talgartigen Fett getränkt war. Lecithinmaltose enthielt neben 20,28% W. 4,30% N-Substanz, 1,45% Asche, Maltose, Glucose und Dextrin etwa 1,3% Lecithin. Biomalz dürfte ein mit etwas Glycerophosphorsäure versetzter Malzextraktsirup sein. Gefunden wurden 33,38% W., 3,50% N-Substanz, 37,91% Maltose, 1,34% Asche, 0,72% Phosphorsäure. Ein Pulver zum Abmagern bestand im wesentlichen aus peptonisierten N-Substanzen. — Toxikologisch-forensische Unterss. Litzensteife für Hutmacher erwies sich als eine Lsg. von 6,5% Dinitrocellulose in Amylacetat mit Spuren von Essigester u. Aceton. — Technische Gegenstände. Eine in Chlf. u. Bzl völlig l. Asphaltmasse enthielt keine bei 100° flüchtigen Stoffe, 2,62% Asche, 0,63% S, zeigte den Säuregrad 0,07 u. die VZ. 21,99 u. dürfte demnach aus einem Gemisch gleicher Teile von echtem Asphaltbitumen und sog. Petroleumasphalt bestehen. Eine als Zinkoxyd gelieferte Farbe enthielt 64,84% Bariumsulfat und 34,72% Zinksulfid. Ein Putzmittel *Sidol* enthielt neben Fettsäuren und Bolus 1,70% Ammoniak u. 2,51% Oxalsäure, während das Putzmittel Tipp-Topp frei von Oxalsäure war und aus rund 55% Mineralöl, 10% Fettsäuren, 34% Bolus und 1% Ammoniak bestand. Die Fußbodenölersatzmittel Hammoniareiniger u. Astrolin reiniger erwiesen sich als wss. Mineralölemulsionen. Der Fußbodenölersatz *Arreto* bestand in der Hauptsache aus einer wss. Lsg. von Stärkekleister, die mit einem gelben Teerfarbstoff gefärbt worden war. Drei weitere Ersatzmittel bestanden aus wss. Lsgg. von 15—35% Chlorcalcium mit Zusätzen von l. Stärke, Campher und Wasserglas. — Futtermittel. Das von der städtischen Verwertungsanstalt hergestellte Tierkörpermehl enthielt im Mittel 8,71% W., 16,31% Fett, 55,77% Rohprotein, 32,31% Reineiweiß, 24,76% verdauliches Eiweiß, 7,33% Phosphorsäure, 18,83% Asche, 7,47% Kalk. — Küchenabfälle. Die von der städtischen Verwertungsanstalt hergestellten Prodd. enthielten, auf Substanz mit 10% W. umgerechnet, 3,18, 5,96, 1,79% Rohfett, 17,54, 23,65, 11,60% Rohprotein, 11,83, 16,5, 8,06% Reineiweiß, 4,18, 4,78, 4,63% verdauliches Eiweiß, 14,64, 5,87, 9,76% Rohfaser, 32,10, 39,73, 54,29% N-freie Extraktivstoffe, 5,07, 3,10, 3,00% Zucker, 2,9, 7,07, 5,36% Dextrin, 14,14, 14,72, 28,57% Stärke, 22,94, 14,79, 12,56% Asche, 2,02, 1,23, 0,92% NaCl, 8,80, 3,91, 5,38% Sand. (Pharm. Zentralhalle **57**. 319—27. 11/5.; 360—65. 25/5.; 397—402. 8/6.; 413—17. 15/6.; 439—43. 29/6.; 480—84. 13/7. 494—99. 20/7.; 528—31. 3/8.; 591—96. 31/8.) DÜSTERBEHN.

Ernst Winsauer, *Bericht über die Tätigkeit der landwirtschaftlich-chemischen Versuchs- und Lebensmittel-Untersuchungsanstalt des Landes Vorarlberg in Bregenz in den Jahren 1914 und 1915.* Aus dem Bericht sei erwähnt, daß die monatlich zweimal ausgeführten Analysen von MAGGIs Suppenwürze die Beständigkeit dieser Zus. erkennen lassen; die beiden Jahresmittel 1914/15 sind für (%): D. 1,2735 und 1,2735, Trockensubstanz 50,40—50,37, organische Stoffe 31,65—31,44, Gesamt-4,63—4,61, N-Substanz 28,94—28,81, Mineralstoffe 18,75—18,93, NaCl 16,21—16,3. Reduzierende Stoffe sind nicht vorhanden. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Öster. **19**. 341—52. Juli.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Eugene F. Du Bois, *Der Grundenergiebedarf des Menschen.* Erörterung seiner Bedeutung, der Verff. und Apparate zu seiner Ermittlung und der hauptsächlichen Ergebnisse für den Gesunden. Auf dieser Grundlage ist der Feststellung d

Ruhewerte bei Kranken Bedeutung beizumessen, weil hieraus sich Richtpunkte für die Ernährung, unter Umständen auch für die Behandlung ergeben. Bei Typhus ist während der aktiven Phase Vermehrung der Wärmeerzeugung um bis 40 oder 50% zu beobachten; dies weist auf die Gefahr der von den meisten Ärzten verwendeten schmalen Kost hin. Bei calorienreicher Nahrung, wie sie SHAFFER und COLEMAN verwenden, wird die Wärmeerzeugung im Typhus lange nicht so gesteigert wie beim Gesunden, die Patienten erzeugen nicht mehr als bei schmaler Kost. Die N-Bilanz bleibt trotzdem negativ; offenbar wird das Eiweiß durch toxische Wrkg. schneller zerstört, als es wiedergebildet werden kann. — Von größtem Einfluß auf den Stoffwechsel ist exophthalmischer Kropf, bei dem in schweren Fällen eine Steigerung um 75—100% eintreten kann. Im Gegensatz dazu ist bei Myxödem die Wärmeerzeugung weit unter der normalen, die durch Darreichung von Schilddrüse mit dem Schwinden der anderen Symptome wieder erreicht wird. — Bei einigen anderen Krankheiten, wie schweren Anämien, Krebs, schweren Fällen von Herz- oder Nierenkrankheit, hohem Fieber, finden sich Steigerungen um 20—40%. Bei Diabetes ist trotz der Störung des intermediären Stoffwechsels die Höhe der gesamten Wärmeerzeugung nicht wesentlich geändert; bei der von F. M. ALLEN zur Beseitigung der Zuckerausscheidung benutzten Anwendung von Fasten und niedriger Kost zeigte sie starke Erniedrigung, der Organismus paßt sich also den neuen Bedingungen an. (Journ. of the Washington Acad. of Sciences **6**. 347—57. 4/6. [7/4.*] New York. RUSSELL SAGE Inst. of Pathology in Verb. mit der II. medizin. Abt. d. Bellevue Hospitals.) SPIEGEL.

Fritz Reuter, *Unfälle durch Vergiftung mit Dinitrobenzol.* Schilderung von drei Betriebsunfällen in einer Leimfabrik durch Vergiftung mit Dinitrobenzol. Die Vergiftungen erfolgten beim Zerkleinern des Dinitrobenzols in einer Zentrifugalmühle durch Einatmen des Staubes und durch Aufnahme durch die Haut. Einer der Fälle verlief tödlich. In diesem wurde auch im Magen geringe Mengen (25 Milligramm) des Giftes vorgefunden. Auffallenderweise wurde im Harn kein Dinitrobenzol nachgewiesen. — Der klinische Befund und der Obduktionsbefund werden geschildert. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] **52**. 1—16. Suli. Wien.) BORINSKI.

V. Zotier, *Isotonische Lösungen. Allgemeine Formeln für ihre Herstellung.* Unter der Annahme, daß eine mit dem Blutserum isotonische NaCl-Lsg. 9,5 g im Liter enthält, berechnet sich die isotonische Konzentration irgend eines Nichtelektrolyten, dessen isotonischer Koeffizient = 1 gesetzt wird, zu 0,2436 normal. Der isotonische Koeffizient eines Elektrolyten, welcher in Lsg. in 2, 3, bezw. 4 Ione zerfällt, beträgt 1,5, 2, bezw. 2,5. Um also die molekulare isotonische Konzentration irgend einer Substanz zu erhalten, genügt es, die Zahl 0,2436 durch den isotonischen Koeffizienten dieser Substanz zu dividieren. — Es werden dann die bei den komplexen isotonischen Lsgg. in Betracht kommenden Verhältnisse besprochen und einige Formeln für die Herst. derartiger isotonischer Lsgg. entwickelt. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **23**. 219—25. Juli—August.) DÜSTERBEHN.

Ed. Lesné und **Phocas**, *Gegenwart von lebenden und virulenten Mikroorganismen in der Oberfläche von Geschossen, die in vernarbten Geweben eingeschlossen sind.* Vff. haben ähnliche Beobachtungen gemacht, wie LECÈNE und FROUIN (S. 342), als sie möglichst aseptisch entfernte Geschoßteile in Peptonbrühe eintrugen, zum Teil auch direkt in die Bauchhöhle von Meerschweinchen brachten. Die Virulenz der im ersten Falle gewonnenen Kulturen wurde mehrmals durch Impfung unter die Haut

von Meerschweinchen erwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 174—75. 14/8. [7/8.*].) SPIEGEL.

Arnold Galambos, *Über die Behandlung des Typhus abdominalis, Paratyphus A und B mit intravenösen Injektionen von Deuteroalbumose, Heterovaccine (Coli- gonokokken- und Staphylokokkenvaccine) und physiologischen Kochsalzlösungen.* Es werden Verss. einer spezifischen Behandlung des Typhus mit den genannten aspezifischen Mitteln beschrieben. Die Deuteroalbumose, welche in 4%ig. Lsg. intravenös angewendet wurde, zeigte eine ausgezeichnete Wrkg. Die Coligonokokken- und Staphylokokkenvaccine wurde gleichfalls intravenös verabfolgt. Kleinere Dosen als 25 Millionen Keime pro dosi von Coli und Gonokokken und 250 Millionen von Staphylokokken waren fast wirkungslos. Bei doppelt so hohen Dosen wurden gute Erfolge beobachtet. Im allgemeinen war die Wrkg. von Colivaccine bedeutend besser, als die von Gonokokken und Staphylokokkenvaccine. Auch die intravenöse Injektion von Kochsalzlsg. führte zu günstigen Ergebnissen, doch blieben diese im Verhältnis zu den mittels der früheren Verff. erzielten Erfolge etwas zurück. Wie die Wrkg. der NaCl-Infusion zustande kommt, ist noch völlig unklar. Nach den Ergebnissen der mitgeteilten Verss. kann die Unspezifität der Typhusvaccine bei der Behandlung des Typhus als bewiesen betrachtet werden. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 1041—43. 17/8.) BORINSKI.

Paul Saxl, *Über die Behandlung von Typhus mit Milchinjektionen.* Durch intramuskuläre Injektion von 5—10 ccm sterilisierter Milch wurden von 30 behandelten Fällen 14 entfiebert und ohne Rezidive geheilt. Bei 15 Fällen trat nach jeder Milchinjektion eine deutliche Fiebersenkung auf. Kontraindiziert gegen die Vornahme der Milchinjektion ist große Herzschwäche. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 1043—45. 17/8. Wien. I. mediz. Klinik.) BORINSKI.

H. A. Gins, *Über experimentelle Vaccine und Vaccineimmunität.* Um die Frage zu beantworten, ob bei Vaccineverss. am Kaninchen dem Erfolg der Hornhaut- oder der Hautimpfung die entscheidende Bedeutung zukommt, werden die Ergebnisse der Verimpfungen virulenten Materials an 173 Kaninchen mitgeteilt. Es ergab sich, daß beim cutan geimpften Kaninchen eine Vergrößerung der regionären Lymphdrüsen und eine Milzschwellung auftritt. Nach Impfung der Cornea wurde Milzveränderungen nicht beobachtet. Weiterhin wurde versucht, das Vaccinevirus außerhalb des Tierkörpers in den üblichen künstlichen Nährböden zu züchten. Die Verss. schlugen sämtlich fehl. Infizierte Hornhäute, die in Plasma kultiviert wurden, konservierten dagegen das Virus sehr gut. In dem in Plasma neugebildeten Gewebe traten Zelleinschlüsse auf, die von Vaccinekörpern nicht zu unterscheiden waren. Der Gedanke einer gewissen Vermehrung des Virus außerhalb des Tierkörpers liegt darum nahe. — Es wird ferner über den Einfluß von Desinfektions- und Konservierungsmitteln auf Virulenz und Keimgehalt der Lymphe berichtet. Als zweckmäßigstes Verf. wird die Glycerinkonservierung bezeichnet. Die Keimzahl geht bei dieser so weit zurück, daß bei der Kinderimpfung nur ganz vereinzelte Bakterien in den Impfschnitt gelangen können. Pathogene Keime konnten in alt gelagerter Glycerinlymphe nie nachgewiesen werden. — Bzgl. der Immunitätsverhältnisse beim Vaccinekaninchen wurde gefunden, daß eine prinzipielle Sonderstellung der Kaninchenhornhaut nicht besteht. Sie nimmt an der allgemeinen Immunität in abgeschwächtem Maße teil, gleichviel, ob das Kaninchen durch Hautimpfung oder durch intravenöse Injektion immunisiert war. Starke Infektion der Hornhaut kann zur Immunisierung des ganzen Organismus führen. Die Immunität der Hornhaut nach cutaner oder intravenöser Injektion tritt erheblich später a

ls die Hautimmunität. Als Träger der Immunstoffe ist die Blutflüssigkeit anzu-ehen. Die antivirulenten Substanzen sind spezifische Reaktionsprodd. auf die 'accineinfektion, welche als Ausdruck einer erworbenen aktiven Immunität zu be-rachten sind. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **82**. 89—142. 18/8. Berlin. Kgl. nst. für Infektionskrankheiten „ROBERT KOCH".) BORINSKI.

Fr. Rolly, *Bacillenträger, ihre Entstehung und Bekämpfung.* Der Grund, aus elchem Bacillenträger sich nicht selbst zu infizieren vermögen, ist in der Haupt-ache in einer lokalen Immunität, nicht in einer allgemeinen, zu suchen. Bzgl. es Haftenbleibens von Bakterien, saprophytischen wie pathogenen, auf der Schleim-aut des Darmes wurde gefunden, daß eine normale Tätigkeit der Schleimhaut bei er Vegetation des Dick- und Dünndarmes eine große Rolle spielt, und daß nur urch eine Entzündung der Schleimhaut eine länger dauernde Verdrängung der uf ihr befindlichen Bakterien hervorgerufen werden kann. Ähnlich liegen die 'erhältnisse bezüglich der Diphtheriebacillen bei der Mundhöhlenschleimhaut. uch hier kann durch eine akute Entzündung, durch die entzündliche Hyperämie, urch das mit der Entzündung verbundene abnorme Wuchern der Pneumokokken, ielleicht auch durch vermehrte Tätigkeit von Leukocyten am ehesten eine Beseiti-ung der Diphtheriebacillen bewirkt werden. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1217 is 1219. 22/8. Leipzig. Aus der mediz. Klinik und dem Krankenhaus St. Georg.) BORINSKI.

Moeltgen, *Erfahrungen mit Papaverinum hydrochlor. in der Röntgendiagnostik.* 'apaverin. hydrochlor. — subcutan oder per os in Dosen von 0,03—0,08 gegeben — rwies sich infolge seiner krampflösenden Wrkg. als ein wertvolles Hilfsmittel bei er röntgenologischen Unters. zur Differentialdiagnose Kardiospasmus oder orga-ische Kardiastenose. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1224—25. 22/8. Koblenz. Garnisonlazarett.) BORINSKI.

Fritz Munk, *Über die Wirkung und Anwendung des „Nucleo-Hexyl" bei Fleckfieber.* Nucleo-Hexyl ist nach den Angaben v. WASSERMANNS eine chemische 'erb. von Nucleinsäure mit Hexamethylentetramin, welche von NEUBERG hergestellt urde. Es ist kein auf den Erreger des Fleckfiebers wirkendes spezifisches Mittel. eine Wrkg. richtet sich nur gegen die allgemeinen Erscheinungen und beeinflußt ur den allgemeinen immunisatorischen Prozeß. Es wird in 10%ig. Lsg. intravenös ngewandt. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1239—41. 22/8. Berlin.) BORINSKI.

Marcello Labor, *Das Leukocytenbild des Skorbuts und der Tibialgie (v. Schrötter) ebst Bemerkungen über dieses Leiden.* Der Skorbut zeigt eine konstante Ver-nderung des Leukocytenbildes im Sinne einer relativen Lymphocytose. Während er Rekonvalescenz tritt häufig vorübergehend eine Eosinophilie auf. — Die von . SCHRÖTTER als „Tibialgie" bezeichnete Erkrankung ist wahrscheinlich die Folge ines Nährschadens, möglicherweise eine Avitaminose. Sie ist durch ein Blutbild ekennzeichnet, in welchem Lymphocytose und Eosinophilie zu beobachten sind. Die Leukocytenbest. ist darum ein sicheres, unentbehrliches diagnostisches Hilfs-ittel bei Feststellung der Tibialgie. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 1069—71. 24/8. . u. K. Reservespital Nr. 3.) BORINSKI.

Benno Stein, *Malariaparasiten und Neosalvarsan.* Die mitgeteilten Beobach-ungen beziehen sich nur auf Tertiana. Aus ihnen geht hervor, daß die Erreger ieses Fiebers durch Neosalvarsan stark angegriffen werden, und zwar scheint ieses die Plasmodien aller Entwicklungsstadien zerstören zu können. Doch werden icht alle Parasitenexemplare von dem Salvarsan vernichtet; einzelne bleiben

erhalten und können nach regelmäßiger Entw. einen zweiten, wenn auch unvollkommenen Anfall veranlassen. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 1071—72. 24/8. Zagreb Städt. Epidemiespital und K. K. Kriegsprosektur.) BORINSKI.

Paul Blau, *Kurzer Bericht über die unmittelbare Wirkung der Typhusimpfung* In der weitaus größten Mehrzahl der Fälle wurden nur verhältnismäßig geringe vorübergehende Fiebererscheinungen beobachtet. Bei 2,4% traten schwere Krankheitserscheinungen wie Milztumor, Gallenblasenkolik, Albuminurie und neuritische Störungen auf, welche jedoch gleichfalls in längstens 48 Stdn. verschwanden (Wien. klin. Wchschr. **29**. 1076. 24/8.) BORINSKI.

Eugen Rosenthal, *Über die klinische Bedeutung des okkulten Blutnachweises im Stuhl.* Es wird auf die verschiedenen Untersuchungsergebnisse hingewiesen die bei Prüfung des Stuhles bei Magengeschwür und Carcinom erhalten wurden falls die gebräuchliche 3tägige fleischfreie und chlorophyllarme Diät auf 6 Tage ausgedehnt wird. Unter dieser Bedingung waren sämtliche Fälle von Magengeschwür frei von okkultem Blut, während bei Carcinom 96,5% okkulte Blutungen aufwiesen. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 977—78. 28/8. Budapest. I. med. Klinik der Kgl. Univ.) BORINSKI.

W. Kruse, *Die Verbreitung und Bekämpfung der Diphtherie.* Vf. weist auf die Bedeutung und die großen Erfolge hin, welche bisher mit dem BEHRINGschen Serum erzielt worden sind. Eine drohende Gefahr bleiben die Bacillenträger. Alle Verss., diese von ihren Keimen zu befreien, sind bisher mißglückt. Das Bedürfnis nach einer Schutzimpfung hat seinerzeit zur Entdeckung des Diphtherieserums geführt. Dieses erzeugt jedoch nur eine Widerstandsfähigkeit von kurzer Dauer und ruft außerdem im Körper des Geimpften eine gewisse Überempfindlichkeit gegen spätere Serumeinspritzungen hervor. Im allgemeinen sind diese Nachteile jedoch nicht so groß, um von der Benutzung des Serums zur Schutzimpfung abzuhalten. Die wenigen Wochen, in denen das Serum schutzkräftig wirkt, sind gewöhnlich diejenigen, in denen der Schutz besonders wichtig ist. BEHRING hat in neuerer Zeit ein Verf. für eine dauerhafte Schutzimpfung angegeben. Es besteht in einer intracutanen Einspritzung von T. A., d. h. einer nicht völlig neutralisierten Mischung von Diphtherietoxin und Antitoxin. Ein genügender Schutz wird jedoch nur durch eine Wiederholung der Impfung, 11—12 Tage nach der ersten, erzielt ferner wird sie durch die ungleiche Empfindlichkeit der einzelnen Individuen gegenüber dem T. A. erschwert. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1253—55. 29/8. Leipzig. BORINSKI.

Th. Fürst, *Die Komplementbindung zur Diagnose und Differentialdiagnose bei Typhus.* Da die Verwertung eines einmal angestellten Gruber-Widal bei Schutzgeimpften nicht zu gebrauchen ist, kommt für die serologische Diagnose in erster Linie die Beobachtung des Steigens, bezw. Fallens des Agglutinationstiters in Betracht. Eine weitere Unterstützung für die Diagnose ist es, wenn mit Hilfe der Komplementbindung ein Steigen der spezifischen Hemmungskraft des Serums nachgewiesen werden kann. Auch für die Differentialdiagnose zwischen Typhus und Fleckfieber ist die Beobachtung des Neigens und Fallens des Gruber-Widal und die Beobachtung von spezifischen komplementbildenden Hemmungsstoffen ein gutes Hilfsmittel. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1274—75. 29/8.) BORINSKI.

Grober, *Behandlung des bedrohlichen Meteorismus.* Der wesentliche Anteil der Magen- u. Darmgase, deren Anhäufung als Meteorismus bezeichnet wird, entsteht bei der Verarbeitung der Nahrung. Im gesunden Zustande halten Einfuhr und

ler Darmgase der Ausfuhr u. Aufsaugung das Gleichgewicht. Für die Entstehung ies Meteorismus ist die Störung der Abfuhr der Gase ein wesentlicher Faktor. Besondere Bedeutung hat ihre reichliche Entstehung aus verstärkter Bakterienwucherung u. Fäulnis bei gleichzeitiger mangelhafter Entleerung. Die allzustarke B. von Gasen im Darm kann zuweilen durch Salicylnatron verhindert werden. Um die schon gebildeten Gase im Darminneren zu binden, hat man vielfach Magnesia usta oder Bismutnitrat gegeben. Nach Vf. haben sich diese Mittel wenig bewährt. Er hat bessere Erfolge mit Bolus alba und besonders mit Tierkohle erzielt. Die besten Mittel, Darmgase zu entfernen und außer durch richtig gewählte Kost ihre B. zu hindern, sind Abführmittel und Einläufe. Karlsbader Salz ist hierbei vor Ricinusöl zu bevorzugen. Auch auf andere Weise — galvanische, bezw. faradische Behandlung der Bauchwand, Auflegen von Eisbeuteln, Aufträufeln von Ä., Einpinselung mit 10%ig. Ichthyolglycerin — kann man versuchen, die Peristaltik anzuregen. (Dtsch. med. Wchschr. **42**. 1057—58. 31/8. Jena.) BORINSKI.

Alois Tar, *Neue Indikationen zu Magnesiuminjektionen.* Vf. hat Magnesiuminjektionen in allen Fällen angewendet, wo eine aus irgendwelchen lokalen Ursachen gesteigerte Reizbarkeit des Nerven oder des Plexus bestand. Es wurden stets hervorragende Erfolge beobachtet. (Dtsch. med. Wchschr. **42**. 1069—71. 31/8.) BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

J. Messner, *Vierteljahrsbericht über neue Arzneimittel.* Der Bericht zerfällt in eine Reihe medizinischer Gruppen; den Schluß bilden solche Arzneistoffe, welche sich in diese Gruppen nicht gut einreihen lassen, bezw. über welche nur pharmakologische oder toxikologische Mitteilungen vorliegen. Im Referat werden nur solche Arzneimittel genannt, welche im C. noch nicht a. a. O. erwähnt worden sind. — *Gox* ist ein Silberproteid schwedischen Ursprungs, ein rotbraunes, schuppiges, in W. l. Pulver, das in seinem Ag-Gehalt dem Albargin entspricht und angeblich stark baktericide Eigenschaften besitzt. — *Mercoid* nennt HEYDEN, Radebeul, eine sterile Suspension von Quecksilberchlorür und mercurisalicylsulfosaurem Na (DRP. Nr. 216267) mit einem Hg-Gehalt von 8%. Ist für die intraglutäale Anwendung bestimmt. — Das von DANYSZ dargestellte Präparat 102, das *Antimonylsilberbromidarsenobenzol*, auch *Nargol* (nicht *Margol* oder *Luargol*) genannt, ist nach den Angaben der Höchster Farbwerke nichts anderes als die Silberverb. des Salvarsans, welcher noch etwas Silberbromid oder Silberjodid anhaftet und außerdem Antimonbromid oder Antimonchlorid zugesetzt worden ist. — Das *Intramin* von MC DONAGH ist identisch mit Aminophenyldisulfid, bezw. o-Diaminophenyldisulfid, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. — Das *3,4,5,3',4',5'-Hexaminoarsenobenzol* (DRP. Nr. 286854), *Bismethylhydrazinotetraminoarsenobenzol* und *Dichlor-*, bezw. *Dibrombismethylaminotetraminoarsenobenzol* dienen für die Behandlung von Spirochäten-, Spirillen- und Trypanosomenkrankheiten. — Die in W. wl., adstringierend wirkende Verb. von Safranin- und Acridinfarbstoffen mit Gallocarbonsäure findet ebenfalls bei Trypanosomiasis Verwendung. — *Liquitalis* ist nach ARENDS ein physiologisch eingestellter Liquor Digitalis, der die wirksamen, aber nicht die schädlichen Bestandteile der Digitalisblätter enthält.

Nervagenin ist ein Dialysat aus frischer Baldrianwurzel. — *Enterosan* ist eine andere Bezeichnung für Optannin. — Das *Brillantgrün* besitzt nach LEITCHS eine etwa 5—10mal stärkere baktericide Wrkg. als das $HgCl_2$. — Das *Chlormagnesium* soll nach DELBET ebenfalls baktericid wirken, ohne die Phagocytose zu schädigen. — Das *Chloramine* der Boots Pure Drug Co., Ltd., Nottingham, soll p-Toluol-

natriumsulfochloramid und ein brauchbares Antisepticum sein. — *Eupad* ist eine Mischung gleicher Teile Chlorkalk und Borsäure, *Eusol* eine 2,5%ig. Lsg. des letzteren. — *Dakinsche Lsg.* wird durch Eintragen von 200 g Chlorkalk in eine Lsg. von 140 g Soda in 10 l W., Abgießen der klaren Fl. nach einer halben Stunde und Neutralisieren derselben mit Borsäure in Ggw. von Phenolphthalein erhalten. — Das *Hämostaticum Fischl* ist ein blutstillend wirkender Lungenextrakt. — Das bekannte *Carbolineum* ist ein brauchbares Entlausungsmittel. — Das *Tolamine* von BURROUGHS, WELLCOME & Co., London, dürfte mit dem obigen Chloramine identisch sein. — *Chalicin* heißen Calciumlactat und Calciumglycerophosphat enthaltende Tabletten. — *Kontrastinstäbchen* sind 2 mm dicke und 8 mm lange Stäbchen aus Kakaobutter, welche mit Zirkonoxyd (oder einem anderen Kontrastmittel) und 5% Xeroform versetzt sind und zur Diagnose von Fistelgängen dienen sollen. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 257—61. 11/7.; 319—23. 15/8.) DÜSTERBEHN.

A. Cantzler und **A. Splittgerber**, *Glycerinersatzmittel.* Es kommen augenblicklich 5 Gruppen von Glycerinersatzmitteln in Betracht: Schleim- oder Leimlsgg., Zuckerlsgg., ölhaltige Ersatzmittel, Salzlsgg. u. Mischungen der verschiedenen Gruppen. Die bekannten Vertreter der einzelnen Gruppen werden besprochen und eingehende Unterss. von Perglycerin und Perkaglycerin mitgeteilt. *Perglycerin* wurde als milchsaures Natrium, *Perkaglycerin* als milchsaures Kalium identifiziert. (Pharm. Zentralhalle **57**. 525—27. 3/8. und 539—45. 10/8. Mannheim. Städt. Untersuchungsamt.) BORINSKI.

Dinkler und **Schaumann**, *Über Perkaglycerin und Glycerinersatzmittel.* Vff. untersuchten, inwieweit das Perkaglycerin als Glycerinersatz für pharmazeutische Zwecke brauchbar ist. Sie fanden seine Verwendungsmöglichkeit zwar nicht unbeschränkt, aber doch sehr weitgehend. In vielen Fällen wird dieselbe durch Zusatz von 5% l. Stärke erheblich erweitert. Für eine Anzahl von Arzneimischungen, die nicht ohne weiteres mit Perkaglycerin herstellbar sind, werden spezielle Vorschriften angegeben. (Pharmaz. Ztg. **61**. 503. 9/8. Lab. d. Firma Dr. LABOSCHIN. Berlin.) BORINSKI.

Paul Sommerfeld, *Konservierende Eigenschaften des Perkaglycerins.* Perkaglycerin besitzt erhebliche konservierende Eigenschaften, die denen des Glycerins gleichen. Organe frisch geschlachteter Tiere, welche ohne Vorsichtsmaßregeln in eine Mischung von 75%ig. Perkaglycerin mit W. gebracht wurden, zeigten nach 3-monatelanger Aufbewahrung im Brutschrank noch keine Fäulniserscheinungen. — Die baktericiden Eigenschaften des Perkaglycerins sind gering. Agar mit 3% Perkaglycerin verhielt sich wie 3%ig. Glycerinagar. Perkaglycerin kann auch an Stelle von Carbolglycerin ohne Nachteil zur Haltbarmachung von Serum, bezw. Eiweißlsgg. angewandt werden. (Dtsch. med. Wchschr. **42**. 1075. 31/8. Berlin. Städt. Kaiser- u. Kaiserin FRIEDRICH-Kinderkrankenhaus.) BORINSKI.

Hesperonal. *Hesperonal* ist die gemeinsame Bezeichnung für eine Reihe von Verbb. der *Saccharophosphorsäure*, welche nach dem Verf. des DRP. Nr. 247809 dargestellt werden. Das Hesperonalcalcium, $C_{12}H_{21}O_{14}PCa \cdot 2H_2O$, ist ein weißes bis schwach gelbliches, luftbeständiges Pulver von schwach alkal. Rk., fast geschmacklos, ll. in W. Geprüft wird auf nicht gebundenen Zucker, nicht gebundene Phosphorsäure, Schwermetalle und zu hohen Chloridgehalt. Der Gewichtsverlust bei 100° betrage etwa 7%, der Gesamtglühverlust etwa 25,60%. Der Ca-Gehalt betrage etwa 7,70%, der Phosphorgehalt etwa 6,25%. Das Hesperonalnatrium ist ein gelblichweißes, hygroskopisches Pulver von schwach salzigem Geschmack, sll. in W. (Apoth.-Ztg. **31**. 383—84. 9/8.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

E. Pantanelli, *Läßt sich die Kräuselkrankheit der Weinreben heilen?* Eingehende Schilderung des Wesens der Kräuselkrankheit, Bericht über Desinfektionsverss. mit den verschiedensten Mitteln. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 249—98. [Oktober 1915.] Rom. Station f. Pflanzenkrankheiten.) GRIMME.

Droste, *Über Formaldehyd als Getreidebeize.* Die vom Vf. an Weizenkörnern angestellten Verss. hatten folgendes Ergebnis. 1. 0,1%ig. Formaldehydlsg. beeinträchtigt die Keimkraft des Weizens selbst bei zweistündiger, 1%ig. Lsg. bei $^1/_2$-stdg. Einw. nicht. Eine 2%ig. Lsg. setzt die Keimfähigkeit bei 1-stdg. Einw. erst um knapp 50%, bei 2-stdg. Einw. um 70—80% herab. Auch bei $^1/_2$-stdg. Behandlung mit 4%ig. Formaldehydlsg. blieben die Weizenkörner noch bis zu 50% keimfähig; erst nach $1^1/_2$-stdg. Einw. war die Keimfähigkeit völlig erloschen. 10%ig. Formaldehydlsg. zerstörte die Keimfähigkeit innerhalb $^1/_4$ Stde. Keimunterschiede bis zu 20% brauchen nicht durch die Behandlung mit Formaldehyd bewirkt worden zu sein. — 2. Es war für die Keimfähigkeit und Keimschnelligkeit der Weizenkörner gleichgültig, ob sie vor dem Säen getrocknet wurden oder nicht. — 3. Unschädliche Formaldehydlsg. wirkt durch die Menge der Fl. (derart, daß die Körner in ihr völlig untertauchen) günstig, vielleicht deshalb, weil diese dann stärker quellen. — Es empfiehlt sich, das Saatgut nach dem Beizen sofort möglichst weit auszubreiten und die Aussaat vorzunehmen, sobald das Korn streufähig ist. (Pharm. Zentralhalle **57**. 587—90. 31/8. Hannover.) DÜSTERBEHN.

O. Fallada und **I. K. Greisenegger**, *Das Kalk-Magnesiaverhältnis des Bodens in seiner Bedeutung für den Samenertrag der Zuckerrübe.* Die früher (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **42**. 221) beschriebenen Verss. von STROHMER u. FALLADA auf Freilandparzellen zur Unters. der Magnesiumfrage in ihrer Bedeutung für die Zuckerrübe (vgl. auch LOEW, Die Lehre vom Kalkfaktor, Berlin, PAUL PAREY, 1914, sowie Journ. of Ind. and Engin. Chem. **5**. 959; C. **1914**. I. 179) hatten keine Steigerung des Zuckerbildungsvermögens bei MgO-Zufuhr erkennen lassen; es blieb auch der MgO-Verbrauch der mit $MgSO_4$ gedüngten Rübenpflanzen nahezu der gleiche wie der ungedüngten. Mit Rücksicht auf den hohen MgO-Gehalt des Rübensamens und die hohe physiologische Bedeutung, die das Mg hier zu erfüllen hat, haben Vff. die noch nicht geprüfte Frage untersucht, ob eine MgO-Düngung zu Samenrüben ohne Einw. auf Ertrag und Güte des Samens ist. Vff. haben dazu Gefäßverss. in 3 Gruppen angestellt; bei der ersten wurden CaO und MgO im Verhältnisse 1 : 3, bei der zweiten 1 : 1 und bei der dritten 3 : 1 geboten. Es ergab sich, daß der Kalkfaktor (CaO : MgO) für die Stengelentw. der Samenrüben anscheinend bedeutungslos ist, um so größere Bedeutung hat er für die Knäuelausbildung. Ein Überwiegen des MgO-Gehaltes ist dafür nicht vorteilhaft. Bei einem Kalkfaktor 3 : 1 ist die Knäuelernte fast noch einmal so hoch wie bei einem solchen von 1 : 3. Auf den relativen Wasserverbrauch wirkt die Erhöhung des CaO-Gehaltes mindernd ein. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **45**. 117—22.) RÜHLE.

J. Crolbois, *Die Milchsäurefermente und die Aufbewahrung der zur Viehfütterung bestimmten Futtermittel in Gruben.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 411; C. **1909**. II. 1489.) Unterss. von MALPEAUX und LEFORT über die Beschaffenheit der nach dem früher angegebenen Verf. konservierten Rübenschnitzel

und Fütterungsverss. an Hammeln bestätigen die früheren Angaben des Vfs. (Ann. Inst. Pasteur **30**. 272—75. Juni.) SPIEGEL.

Fritz Krause, *Krankheiten und Vergiftungen bei Pferden nach dem Genuß verschiedener häufiger Unkräuter.* Es wird auf die Gefahren hingewiesen, welchen die Pferde durch Verfütterung gewisser Unkräuter, wie Mohn, Kornrade, Mercurialis annua, Lolium temulentum, Equisetum palustre, Colchicum autumnale, Ranunculus arvense, Sauerampfer, Aristolochia, Clematis und Oenanthe aquatica, ausgesetzt sind. (Pharm. Zentralhalle **57**. 507—10. 27/7. Bromberg. Abt. f. Pflanzenkrankheiten d. Kaiser WILHELM-Inst. f. Landwirtschaft.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

George F. Becker und **Arthur L. Day**, *Bemerkungen über die lineare Kraft wachsender Krystalle.* Die Existenz der von den Vff. nachgewiesenen Krystallisationskraft (Proc. of the Washington Acad. of Sc. **7**. 283) wurde von BRUHNS und MECKLENBURG (Jahresber. d. Niedersächs. geol. Ver. zu Hannover **6**. 92; C. **1914**. I. 67) bestritten. Vff. hatten einen einzigen belasteten Krystall durch potentielle Übersättigung der Lsg. infolge Verdampfung wachsen lassen, ihre Gegner aber sahen einen nicht belasteten Krystall rasch wachsen, während der belastete daneben seine Last nicht hob. Hiernach lagen ganz verschiedene Verss. vor. Abgesehen davon, daß ja jeder Krystall sein eigenes Gewicht trägt, ist für die meisten Substanzen die Löslichkeit eines belasteten Krystalls größer als die eines unbelasteten. Infolge dieser größeren Löslichkeit wird in der gleichen Lsg. die potentielle Übersättigung für den unbelasteten Krystall eher erreicht sein, so daß dieser allein vielleicht die Konzentration unter der für das Wachstum des belasteten notwendigen zu halten vermag. Reicht die Wachstumsgeschwindigkeit des unbelasteten Krystalls zur Aufnahme des Sättigungsüberschusses nicht aus, so wächst, wie experimentell nachgewiesen wurde, auch der belastete Krystall; nimmt schließlich die Konzentration noch rascher zu, so entstehen neue Keime, um die sich der Überschuß absetzt. Dies erreichten augenscheinlich BRUHNS u. MECKLENBURG, als Verdampfung zur Trockne stattfand, wobei in der gleichen Lsg. mit Gewichten belastete Tonplatten um 1 mm oder mehr gehoben wurden. Diese mechanische Verschiebung darf nicht, wie BRUHNS und MECKLENBURG wollen, der Capillarität und Adsorption zugeschrieben werden, denn die Capillarität kann in einer zur Trockne eindampfenden Lsg. keinen anderen Effekt haben, als den Krystall auf seine Unterlage zu pressen mit der Kraft $2TV : d^2$ (T Oberflächentension, V Volumen des zwischen Krystall und Unterlage befindlichen Flüssigkeitstropfens, d Entfernung zwischen beiden). Trotz und nicht wegen dieser entgegengesetzten Kraft wurden bei BRUHNS und MECKLENBURG die Tonplatten also gehoben. Adsorption aber verzögert die Diffusion u. verringert die Wachstumsgeschwindigkeit, fördert sie jedoch nicht. Bei dieser Sachlage halten Vff. ihre ursprüngliche Annahme aufrecht, „daß das Wachstum der Krystalle in einer gesättigten Lsg. eine lineare Kraft in Richtung der Belastung entwickelt, u. daß weder die Größe der Last (bis zur Festigkeitsgrenze), noch ihr Charakter (ob nur Krystall- oder z. T. fremde Substanz) einen anderen Effekt hat, als die Löslichkeit zu erhöhen und damit auch die zur potentiellen Übersättigung und zum Wachstum nötige Konzentration. Dieser Grad der Übersättigung kann mit Leichtigkeit durch Verdampfung oder anderswie erreicht werden, und wenn er erreicht ist, werden die Gewichte gehoben". Mit dieser Annahme stehen alle experimentellen Daten, auch die von BRUHNS u. MECKLENBURG, in Übereinstimmung. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1916**. 337—46. 15/7. 364—73. 1/8. Geophys. Lab. Washington.) ETZOLD.

O. Lehmann, *Plastizität fester Krystalle und erzwungene Homöotropie I. und I. Art.* Bei festen Krystallen, welche unter genügend starkem Zwang fließen, wie zähflüssige Krystalle, kann ebenso wie bei letzteren erzwungene Homöotropie, d. h. Parallelrichtung der Moleküle, wenigstens bezüglich einer Achse in einer durch die Fließrichtung bestimmten Lage eintreten; doch ist diese Lage nicht immer wie bei der gewöhnlichen erzwungenen Homöotropie I. Art die des geringsten Widerstandes; es kann vielmehr anscheinend eine erzwungene Homöotropie II. Art eintreten, bei welcher sich einzelne Moleküle in solche einer festeren Modifikation umwandeln, deren Einlagerung die Plastizität so sehr vermindert, als hätten sich die Moleküle in die Richtung größeren Widerstandes begeben. (Ann. der Physik [4] **50**. 555—99. 25/7. [15/5.].) Byk.

H. E. Boeke, *Die Grenzen der Mischkrystallbildung im Muscovit und Biotit.* Da die Ansichten über die chemische Konstitution der Glimmer und insbesondere über deren wichtigste Vertreter, den Muscovit und den Biotit, bei weitem nicht geklärt sind, sucht Vf. der Lsg. von der Seite näher zu kommen, die er schon beim Augit (Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 445; Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1915**. 422; **1914**. I. 1369; **1915**. II. 433) beschritten hat. Er stellt nämlich 207 Analysen von Biotiten u. Muscoviten durch Punkte im gleichseitigen Tetraeder dar, dessen Ecken eingenommen werden durch 1. die Oxyde der einwertigen Metalle (K, Na, Li) u. des H (R_2O), 2. die Oxyde der zweiwertigen Metalle Mg, Fe, Mn, Ca (RO), 3. die Oxyde der dreiwertigen Metalle Al, Fe, Cr (R_2O_3), 4. das Kieseldioxyd zusammen mit $TiO_2(SiO_2)$. Diese Punkte werden auf eine Symmetrieebene des Tetraeders u. eine passend gewählte senkrecht zu dieser stehende zweite Ebene orthogonal projiziert, nachdem die Formeln für die Koordinaten dieser Projektionen abgeleitet worden sind. Durch die Häufung der Punkte an zwei Stellen konnten dann in der Projektion Flächen für den Muscovit und den Biotit abgegrenzt und die stoffliche Veränderlichkeit beider Mineralien diskutiert werden. In einem Anhang werden die Einzelgemengteile der Glimmer TiO_2, Fe_2O_3, FeO, MnO, CaO und H_2O statistisch gesondert behandelt. (N. Jahrb. f. Mineral. **1916**. I. 83—117. 29/7. Frankfurt a. M.) Etzold.

H. E. Boeke, *Über die allgemeine Verwendung des gleichseitigen Tetraeders für die Darstellung von Vierstoffsystemen mit einer Anwendung auf alkali- und tonerdehaltige Hornblende.* In der im vorstehenden Referat behandelten Arbeit u. in der über den Augit wurden die Punkte im Tetraeder stets auf Ebenen in der Zone weiter Tetraederflächen projiziert. Da manchmal der Wunsch vorliegen kann, die Projektion auf eine beliebige Ebene vorzunehmen, gibt Vf. jetzt die Entw. der Formeln für diesen allgemeinen Fall und zugleich die Anwendung auf ein mineralogisch wichtiges Beispiel, die alkali- u. tonerdehaltige Hornblende. (N. Jahrb. f. Mineral. **1916**. I. 118—25. 29/7. Frankfurt a. M.) Etzold.

H. E. Boeke, *Bemerkungen zu einer Arbeit von O. Andersen: „Das System Anorthit-Forsterit-Kieseldioxyd“.* Bowen (Amer. Journ. Science, Silliman [4] **38**. 207; C. **1915**. I. 421) fand bei Unters. des Systems Diopsid-Forsterit-Kieseldioxyd, daß Klinoenstatit und Diopsid eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen unter deutlicher Änderung der optischen Eigenschaften bilden. Dagegen erhielt Andersen (Amer. Journ. Science, Silliman [4] **39**. 407; C. **1915**. II. 41) bei Anorthit-Forsterit-SiO_2 aus den gemischten Schmelzen innerhalb des für diesen Bodenkörper gültigen Bereiches bis zu 55% Anorthit Pyroxenkrystalle von den konstanten optischen Eigenschaften des reinen $MgSiO_3$. Vf. meint, es sei schwer verständlich, daß die Ggw. der Tonerde Mischkrystallbildung von $MgSiO_3$ u. $CaSiO_3$ ausschließen

solle, die optisch nicht untersuchten Pyroxene könnten tonerdehaltig gewesen sein die stoffliche Veränderlichkeit der in den verschiedenen Systemen synthetisch ge bildeten Pyroxene sei zu untersuchen. Das System Anorthit-Forsterit-SiO_2 könne wie schon ANDERSEN wollte, als Teil des Vierstoffsystems CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 aufgefaßt werden, dessen Unters. sehr wohl möglich erscheine, wenn das Tetraede die im Original auseinandergesetzte Darst. erhalte. (Zentralblatt f. Min. u. Geol **1916**. 313—17. 1/7. Frankfurt a. M.) ETZOLD.

U. Grubenmann, *Der Granat aus dem Maigelstal im Bündener Oberland und seine Begleitmineralien.* Der als *Hyazinthgranat* von Dissentis und Sixenadun be kannte Granat ist Bestandteil einer 50 m langen, 4 m dicken, dem Paragneis ziem lich konkordant eingelagerten Linse von Granatepidotgestein, das auch in einheit lichen Granat-, Pyroxen- oder Epidotfels übergehen kann. *Granat*, blaß oder tie gelbrot bis bräunlichrot, undurchsichtig bis durchscheinend, umhüllt Klinozoisit Quarz und Kalkspat und wird von ihnen umschlossen, während er Pyroxen nu umhüllt. Es sind entweder Umwandlungspseudomorphosen mit Beginn der Um wandlung im Innern oder Verwachsungen mehrerer im Entstehen begriffener Mine ralien. HEZNERS Analyse 1 ganz reinen, dunkelsten Granats (D. 3,611) führ auf die Formel $189\,Si_3O_{12}Al_2Ca_3$; $17\,Si_3O_{12}Al_2Fe_3$; $1^2/_3\,Ti_3O_{12}Al_2Ca_3$; $3\,Si_3O_{12}Al_2Mg_3$ $7\,Si_3O_{12}Fe_3Ca_3$; $1^2/_3\,Si_3O_{12}Al_2Mn_3$. — Die Mineralien der *Epidot*gruppe sind fas ebenso reichlich wie der Granat. 2 Arten grauer *Klinozoisit*, zuweilen aufgewachse mit regelmäßiger Krystallform. Unter den eingewachsenen Epidoten fast nur diese Zuweilen pseudomorph nach Granat. U. Mk. Zonarstruktur und optische Eigen schaften des Klinozoisits. Zwillinge nach (100) nicht selten, Spaltbarkeit nach (001 und (100). An reinem Material (D. 3,331), fand HEZNER die Zahlen unter 2, danac die Formel: $385{,}5\,Si_3O_{13}Al_3Ca_2H$; $5\,Si_3O_{13}Al_3MgH$; $3\,Ti_3O_{13}Al_3Ca_2H$; $36\,Si_3O_{13}Fe_3Ca_2H$ $2{,}5\,Si_3O_{13}Al_3(Fe,Mn)_2H$, also dem Epidot sehr nahe stehender Klinozoisit. De andere Epidot ist grünlichbraun und durchsichtig, fast nur aufgewachsen, meide die granatführenden Drusen u. findet sich mit Strahlstein, Byssolith, Quarz, Kalk spat und Titanit. Pleochroismus: a hellgrünlichgelb, b hellgrauviolett, c gan lichtorange, fast farblos. D. 3,507. Nach HEZNERS Analyse 3 ist die Forme $356\,Si_3O_{13}Al_2Ca_2H$, $3\,Si_3O_{13}Al_3Fe_2H$, $2\,Ti_3O_{13}Al_3Ca_2H$, $2\,Si_3O_{13}Al_3Mn_2H$, $6\,Si_3O_{13}Al_3Mg_2H$ $60\,Si_3O_{13}Fe_2Ca_2H$. Der Unterschied vom 1. Klinozoisit ist nicht groß, ein Zwischen glied ist der bräunliche, mehr oder weniger durchsichtige Epidot, der Pseud morphosen nach Granat bildet. — *Pyroxen*, graugrün, nur als Gemengteil im Inner der Linse, besonders mit Granat, viel Titanit, etwas Epidot, Quarz und Kalkspa Optisch wie Diopsid. D. 3,332. Zus. 4, danach die Formel: $255\,Si_2O_6CaMg$ $144\,Si_2O_6CaFe$; $2\,Si_2O_6CaMn$; $21\,SiO_6Al_2Ca$; $3\,TiO_6Al_2Ca$; $14\,SiO_6Fe_2Ca$, also ein sel

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	H_2O (+110°)	Summ
1.	39,39	0,43	21,78	2,96[1])	2,14	0,33	33,36	0,35	—	100,7
2.	38,50	0,24	29,41	5,79	0,16	0,02	23,86	0,21	2,17	100,3
3.	38,21	0,19	28,21	7,30	0,17	0,13	23,37	0,23	2,05	100,2
4.	49,73	0,23	2,42	2,21	10,34	0,16	24,56	10,31	—	99,9

[1]) FeO wurde während der Analyse teilweise zu Fe_2O_3 oxydiert.

kalkreicher *Salit*, so daß Ca auch im TCHERMAKschen Molekül angenommen werde muß. Nimmt man dagegen Wollastonit in fester Lsg. an, so ist davon 8,77% vo handen, u. man erhält eine andere Formel (s. das Original). — Aus einer ursprün lich vorhandenen Kalklinse entstand bei hoher Temp. durch Kontaktmetamorpho zunächst ein Pyroxengranathornfels. Im Zusammenhang mit den Prozessen d Alpenfaltung wurde alsdann unter hydrothermaler Einw. bei tieferen Tempp. d

rsprüngliche Carbonat zum Teil zurückgebildet auf Kosten der älteren Kalksilicate, ährend daneben die B. der W.-haltigen Kalksilicate (Klinozoisit, Epidot u. Strahlein), des Chlorits, Adulars und des freien Quarzes vor sich ging. (Festschrift d. ozenten d. Univ. Zürich **1914**. 18 SS; N. Jahrb. f. Mineral. **1916**. I. 295—300. 9/7. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Frank L. Hess und **Waldemar T. Schaller**, *Der Ferberit von Colorado und ie Wolframitreihe.* Der Ferberit kommt auf Gängen in Biotithornblendegranit u. uarzglimmerschiefer vor. EBERHARD wies in ihm spektroskopisch nach: Al, Ca, r, Fe (stark), Nb, Cu, Mg, Mn, Mo, Sc, Si (stark), Sr, Ti, V, W (stark). Nach Beprechung von 95 Analysen von Wolframitmineralien werden folgende Definitionen orgeschlagen: *Ferberit*, monoklines Eisenwolframat, $FeWO_4$, wenn rein; kann icht mehr als 20% des Hübneritmoleküls enthalten. *Hübnerit*, monoklines Mangan-olframat, $MnWO_4$, wenn rein; kann nicht mehr als 20% des Ferberitmoleküls enthalten. *Wolframit*, monoklines Mineral, welches das Ferberitmolekül, $FeWO_4$, und as Hübneritmolekül, $MnWO_4$, in allen Verhältnissen zwischen 20% $FeWO_4$ und 0% $MnWO_4$, 80% $FeWO_4$ und 20% $MnWO_4$ enthält. Die Beschreibung der erberitkrystalle s. im Original. (U. St. Geol. Surv. Bull. **583**. 75 SS.; N. Jahrb. Mineral. **1916**. I. 302—3. 29/7. Ref. KRAUS.) ETZOLD.

F. Henrich, *Über radioaktive Mineralien in Bayern.* Vf. beginnt umfassende nterss. mit der des *Flußspats* von Wölsendorf. Derselbe enthält nach seiner Anicht freies F, das aus dem CaF_2 durch Einw. beigemengten Uranglimmers entteht, der die starke Radioaktivität des Flußspats bedingt. Diese verschwindet, enn der Uranglimmer durch HNO_3 entfernt wird. Der charakteristische Geruch ieses Flußspats, desjenigen von Lantignié in Frankreich und eines solchen von oachimstal gleicht dem des elektrolytisch dargestellten F. (Sitzungsber. phys.-med. ozietät Erlangen **46**. 1—14; N. Jahrb. f. Mineral. **1916**. I. 304—5. 29/7. Ref. AUER.) ETZOLD.

J. Klvaňa, *Über den „Palackyt" in Nordostmähren.* Als *Palackyt* bezeichnet f. graue, feinkörnige Diabase der Kreideformation, die sowohl von den mitvorommenden Tescheniten als auch Pikriten schon makroskopisch wohl unterscheidar sind. Sie treten überall deckenförmig, nie in Kuppen auf, zeigen säulige oder lasige Absonderung und gehören dem Alter nach der Grenze zwischen Neocom nd Gault an. Hauptfundort ist Hotzendorf. Hauptbestandteile sind Plagioklas . Augit, ferner kommt titanhaltiger, teils leukoxenisierter Magnetit, Biotit, Apatit, util und Epidot (?) vor, sekundärer Analcim fehlt. Zus. (EICHLEITER):

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	CO_2	H_2O	Summe
3,45	15,49	4,86	6,83	3,47	9,38	3,23	0,57	0,85	4,90	3,80	99,83

Festschr. d. böhm. Akad. d. Wiss. zum 70. Geburtstag von K. VRBA, 4 SS.; N. ahrb. f. Mineral. **1916**. I. 321. 29/7. Ref. SLAVIK.) ETZOLD.

Salomon, *Wassergewinnung und Wasserverwendung im Felde.* Vf. behandelt in einem Vortrage, den er auf der 57. Jahresversammlung des Deutschen Vereins on Gas- und Wasserfachmännern in Berlin gehalten hat, die Aufgaben des Geogen bei der Wasserversorgung des Feldheeres. (Journ. f. Gasbeleuchtung **59**. 97—401. 29/7.) BORINSKI.

Wilhelm Gemünd, *Über die Selbstreinigung des Wassers durch Protozoen mit esonderer Berücksichtigung des biologischen Klärprozesses.* Vf. hat in früheren Ar-

beiten gemeinsam mit **Emmerich** in Laboratoriumsverss. den Nachweis erbracht daß das schnelle Verschwinden von Typhus- und Cholerabacillen, wie es bei de Einsaat dieser Keime in nicht steriles W. beobachtet wird, auf die Freßtätigkei von Protozoen zurückzuführen ist. Es ließ sich zeigen, daß auch der hauptsäch lichste Abwasserkeim, das Bact. coli, in derselben Weise von Protozoen vernichte wird. Während aber in natürlichen Gewässern die Verhältnisse nicht so günsti liegen, daß etwa infolge der Tätigkeit der Protozoen jede Wasserinfektion ausge schlossen ist, nähern sich bei biologischen Kläranlagen die Verhältnisse wiede mehr dem Reagensglasvers., und es ist anzunehmen, daß hier die Protozoen i wesentlichem Maße an der Abwasserreinigung beteiligt sind. (Hygien. Rdsch. 26 489—96. 1/8. u. 521—28. 15/8. Aachen.) BORINSKI.

Analytische Chemie.

John Johnston, *Die Bestimmung gebundener und freier Kohlensäure in Lösungen insbesondere in natürlichen Wässern.* In jeder carbonathaltigen Lsg. existiert ei sich rasch einstellendes Gleichgewicht zwischen dem Carbonation $CO_3^=$, dem Bi carbonation HCO_3^-, und der Kohlensäure H_2CO_3. Vf. erörtert die quantitative Beziehungen zwischen den Konzentrationen dieser Komponenten und dem Partia druck der Kohlensäure oberhalb der Lsg. und unterzieht vom Standpunkt de hierbei abgeleiteten Gleichgewichtsbedingungen aus die bekannten Titrationsmeth den zur *Best. der Kohlensäure* in Lsgg. einer eingehenden Kritik. Er kommt z dem Ergebnis, daß viele dieser Methoden unzuverlässig sind. Die einzigen zuve lässigen Methoden sind die zur Best. der gesamten an Kohlensäure gebundene Base und des gesamten in Lsg. befindlichen CO_2. Diese beiden Beststs. genüge im allgemeinen zur Charakterisierung der Lsg. in bezug auf ihren Gehalt an frei CO_2, das Verhältnis von Carbonat zu Bicarbonat, oder den Grad der Alkalität od Acidität. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 947—75. Mai 1916. [13/11. 1915.] Washin ton D. C. CARNEGIE Inst. Geophysical Lab.) BUGGE.

John Johnston und **E. D. Williamson**, *Die vollständige Löslichkeitskurve d Calciumcarbonats.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2001; C. **1916**. I. 228 un vorsteh. Ref.) Die Kurve, welche die Konzentration des Calciums in dem im Gleic gewicht befindlichen *System* CaO-H_2O-CO_2 darstellt, zerfällt in drei Teile, welc den stabilen, festen Phasen Hydroxyd, Carbonat und Bicarbonat entsprechen. D erste Kurventeil geht nur bis zu Werten von P (= Partialdruck der Kohlensäur von etwa 10^{-14} bei 16°; der zweite durchläuft, vom Übergangspunkt ausgehen ein Minimum und steigt dann wieder bei kontinuierlichem Anwachsen von P b zu dem Wert P = etwa 15 Atmosphären. Jenseits des zweiten Übergangspunkt ist Bicarbonat die stabile, feste Phase. Im ganzen Verlauf der Gesamtkurve sin alle drei Ionen OH^-, $CO_3^=$, HCO_3^- in Konzentrationen anwesend, die von P a hängen. Die experimentell ermittelte Löslichkeitskurve hat also verschiede Formen, je nachdem man die eine oder die andere der verschiedenen in Lsg. b findlichen Arten von Molekülen bestimmt. So ist die maximale Konzentration d $CO_3^=$ vorhanden, wenn die Löslichkeit gemessen durch die Konzentration des in der Lsg., ein Minimum ist; nur innerhalb eines beschränkten P-Bereichs ist d an $CO_3^=$ gebundene Base mehr als Bruchteil der gesamten in Lsg. befindlich Base. Der Übergangsdruck, bei dem sowohl Hydroxyd wie Carbonat stabil sin kann entweder aus den Löslichkeiten des Hydroxyds und Carbonats berechn werden oder aus ihren thermischen Dissoziationsdrucken. Beide Verff. geben üb raschend gut übereinstimmende Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 975 983. Mai. [14/2.] Washington D. C. CARNEGIE Inst. Geophysical Lab.) BUGGE.

Michel Stephanides, *Über ein von den Römern benutztes colorimetrisches Verfahren zur Kennzeichnung der süßen Wässer.* Das von TRILLAT (S. 199) erwähnte Verf. ist vom Vf. bereits in seiner Schrift: „Sur les eaux potables chez les anciens au point de vue physique et chimique" (Auszug aus der Zeitschrift *Αθηνᾶ* 1901) geschildert und dadurch erklärt worden, daß das Önocyanin, das die rote Farbe des Weines bedingt, in Ggw. von Alkalien sich grün färbt. Er hat auch schon dieses alte Verf. als Vorprobe für Trinkwasser vorgeschlagen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 962. 19/6.) SPIEGEL.

Erik Hägglund, *Über die Analyse der Sulfitlauge.* Zur Analyse der *Sulfitlauge von der Fabrikation des Sulfitzellstoffs* (Lsg. von Calciumsulfit in überschüssiger wss. schwefliger S.) werden hauptsächlich zwei Verff. benutzt: das Verf. von WINKLER (Best. der gesamtschwefligen S. durch Titration mit Jod u. der freien, nicht an CaO gebundenen schwefligen S. durch Titration mit Natronlauge und Phenolphthalein) und das Verf. von HÖHN (Best. der gesamtschwefligen S. zuerst mit Jod und Titration der dabei erhaltenen Lsg. mit Natronlauge). Nach ÖMAN (Teknisk Tidskrift Afd. Kemi **1915**. Heft 4 und 5) sind die zurzeit angewendeten Verff. vollkommen unbrauchbar. ÖMAN hat vorgeschlagen, die CaO-Menge durch Fällung des Calciumsulfits mit Ammoniak, Waschen der Fällung mit ammoniakal. W., Lösen in HCl u. Titrieren mit Jod zu bestimmen. Der Vf. hat das Verf. von WINKLER u. das von ÖMAN nachgeprüft u. die erhaltenen Resultate in bezug auf den Kalkgehalt verglichen mit dem wahren Gehalt an CaO (bestimmt durch Versetzen mit NH_4Cl, Lauge, Fällung mit Ammoniumoxalat, Lösen in h. verd. Schwefelsäure u. Titration mit $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$; der gel. Gips wurde auf Zusatz von HCl h. mit $BaCl_2$ gefällt). — ÖMAN gibt an, daß bei der Fällung des Calciumsulfits mit Ammoniak der Gips, welcher in der Lauge gel. ist, auch als $CaSO_3$ gefällt wird. Dies wird bestätigt. Die Rk. $CaSO_4 + (NH_4)_2SO_3 \rightleftharpoons CaSO_3 + (NH_4)_2SO_4$ ist tatsächlich fast vollständig nach rechts verschoben, da die *Löslichkeit von Calciumsulfit* erheblich kleiner ist als die von *Calciumsulfat.* — Die Unters. des Vfs. ergibt, daß bei den Verff. von WINKLER und ÖMAN die Abweichungen von dem wahren Gehalt an CaO etwa gleich groß sind. Beide Verff. geben öfters zu kleine Werte des Gehaltes an CaO. Bei dem WINKLERschen Verf. ist dies erklärlich, da die Lauge außer SO_2 noch andere SS. enthält. Die Ursache der zu niedrigen Werte des ÖMANschen Verf. ist wahrscheinlich einerseits die, daß Calciumsulfit während der Auswaschung oxydiert werden kann, daß andererseits während der Auflsg. des Calciumsulfits in HCl etwas schweflige S. verloren geht. — Das ÖMANsche Verf. bietet gegenüber dem WINKLERschen keine Vorteile, zumal da seine Ausführung nicht so einfach ist, es ist also für den Betrieb nicht zu empfehlen.

Um die Schwierigkeiten der Titrierung mit Natronlauge zu überwinden, hat der Vf. das folgende, in einiger Übereinstimmung mit dem ÖMANs stehende Verf. ausgearbeitet: 10 ccm klare Sulfitlauge werden in einen Meßkolben von 100 ccm, welcher etwa bis zur Hälfte mit W. und mit 3 ccm konz. Ammoniak gefüllt ist, gebracht. Der Kolben wird bis zur Marke mit W. aufgefüllt und geschüttelt. Nach 10—15 Minuten hat sich das Calciumsulfit abgesetzt. Von der überstehenden klaren Fl. werden 10 ccm abpipettiert und mit Jod titriert. Für die SO_2-Menge, welche durch den gel. Gips als $CaSO_3$ ausgefällt wird, wird in allen Fällen eine Korrektur von $+0{,}13\%$ SO_2 angebracht. Die Abweichungen vom wahren Gehalt schwanken zwischen -1 bis $+4{,}1\%$. Das Verf. kann daher als leicht ausführbare, schnelle Betriebskontrolle dienen. (Chem.-Ztg. **40**. 433—34. 17/5.) BLOCH.

J. M. Kolthoff, *Die Titration von Hypophosphit.* Vf. hat die Methoden zur Titration von Hypophosphitlsgg. nachgeprüft. Die Oxydation von Hypophosphit

mit Permanganat, mit J, Br (auch Cl) liefert praktisch befriedigende Resultate. Die angenehmste Methode ist die Oxydation mit $KBrO_3$-KBr und H_2SO_4 und Zurücktitrieren des überschüssigen Br. Dasselbe gilt bezüglich der Gehaltsbest. von Ca-Hypophosphit. (Pharmaceutisch Weekblad **53**. 909—16. 8/7. Utrecht. Pharm. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

I. M. Kolthoff, *Bestimmung der Alkalität und des Phosphorsäuregehaltes in der Asche von Nahrungsmitteln.* (Vgl. Chemisch Weekblad **12**. 644; C. **1915**. II. 580.) Die Phosphorsäure wirkt störend bei der Alkalitätsbest. nach FARNSTEINER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **13**. 305; C. **1907**. I. 1355.) Die Störung wird hauptsächlich durch Ca verursacht, das bei der Neutralisation als Ca-Phosphat von wechselnder Zus. niedergeschlagen wird. Prim. Ca-Phosphat verhält sich gegenüber Dimethylgelb wie NaH_2PO_4, d. h. es gibt mit dem Indicator eine Zwischenfarbe. Versetzt man prim. Ca-Phosphat mit überschüssigem Alkalioxalat, so fällt man es als Ca-Oxalat aus, während die Phosphorsäure als prim. Alkaliphosphat gebunden wird, das man nach Zusatz von gesättigter NaCl-Lsg. gegen Phenolphthalein titrieren kann:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + Na_2C_2O_4 \longrightarrow CaC_2O_4 + NaH_2PO_4\ (+\ NaOH) \longrightarrow Na_2HPO_4.$$

Von diesen Erwägungen ausgehend, empfiehlt Vf., die Alkalität und die Phosphorsäure wie folgt zu bestimmen: 200—300 mg Asche (P) werden mit 0,1-n. HCl (a ccm $^1/_{10}$-n.) gekocht und (nach Filtration) mit $^1/_{10}$-n. NaOH (b) und Dimethylgelb neutralisiert. Man gibt dann 250 mg neutrale K-Oxalatlsg. und so viel NaCl hinzu, bis die Fl. halb gesättigt ist. Darauf titriert man gegen Phenolphthalein auf schwach Rosa (c). Berechnung der Alkalität (n. Säure pro 1 g Asche): a—b/10 p, wenn Phosphorsäure als einbasische S.; a—(b + c)/10 p, wenn Phosphorsäure als zweibasische S., und a—(b + 2c)/10 p, wenn die Phosphorsäure als dreibasische S. ausgedrückt werden soll. Der P_2O_5-Gehalt von 1 g Asche beträgt b. 7,1/1000 p. (Chemisch Weekblad **13**. 910—14. 12/8. Utrecht. Pharm. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

P. Oberhoffer, *Über neuere Ätzmittel zur Ermittlung der Verteilung des Phosphors in Eisen und Stahl.* Nach einer Besprechung der von HEYN (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **24**. 253; C. **1907**. I. 910), BELAIEW (Revue de Métallurgie **1910**. 510), ROSENHAIN u. HAUGHTON (Journ. Iron and Steel Inst. **1914**; Stahl u. Eisen **34**. 889; Montan. Rundschau **62**. 461; C. **1914**. II. 1129), STEAD (Journ. Iron and Steel Inst. **1915**; 20 Teile konz. HCl, 10 Teile Kupferchlorid, 40 Teile Magnesiumchlorid auf 1000 W.), LE CHATELIER und LEMOINE (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 373; C. **1915**. II. 1159; Zentralblatt f. Hüttenu. Walzwerke **1916**. 106) angegebenen *Ätzverfahren* gibt Vf. folgende Verbesserung des Verf. von ROSENHAIN u. HAUGHTON an: 500 ccm W., 500 ccm Ä., 0,5 g Zinnchlorür, 1 g Kupferchlorid, 30 g Eisenchlorid, 50 ccm konz. HCl. Dieses Ätzmittel wirkt langsamer und völlig gleichmäßig ein. Die Wrkg. der verschiedenen Ätzmittel ist im Original durch Schliffbilder illustriert. Sehr gute Ergebnisse erzielt man ferner durch Überlagerung der P- und C-Ätzung, und zwar führt man bei C-reicheren Materialien zweckmäßig die P-Ätzung, bei weicheren dagegen die C-Ätzung zuerst aus. (Stahl u. Eisen **36**. 798—99. 17/8. Breslau.) GROSCHUFF.

William Blum, *Die Bestimmung von Aluminium als Oxyd.* Beobachtungen mit einer H-Elektrode und geeigneten Indicatoren zeigten, daß die Fällung von $Al(OH)_3$ durch $NH_4(OH)$ vollständig ist bei $[H^{\cdot}] = 10^{-6,5}$—$10^{-7,5}$, Punkten, die annähernd durch den Umschlag von Methylrot und Rosolsäure angezeigt werden. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Faktoren wird die folgende Vorschri

gegeben: Zu der Lsg., die auf 200 ccm 5 g NH_4Cl oder die äquivalente Menge HCl enthält, gibt man einige Tropfen Methylrot (0,2%ig. Lsg. in A.), erhitzt bis eben zum Kochen und fügt tropfenweise $NH_4(OH)$ bis zu deutlicher Gelbfärbung zu, kocht dann noch 1—2 Min., filtriert und wäscht mit h. Lsg. von 2% NH_4Cl oder $NH_4(NO_3)$. Nach Veraschen im Pt-Tiegel wird 5 Min. geglüht, im bedeckten Tiegel erkalten lassen und so schnell als möglich gewogen, zweckmäßig dann nochmals 5 Min. geglüht. (Journ. of the Washington Acad. of Sciences **6**. 421—22. 19/7. Bureau of Standards.) SPIEGEL.

Wilh. Herwig, *Die Bestimmung von Chrom in Ferrochrom.* Differenzen in den Analysen verschiedener Analytiker veranlaßten den Vf. zu einer Nachprüfung. Ungleichmäßigkeiten in der Zus. der Probemuster waren nicht nachzuweisen. Die Differenzen sind auf die Verschiedenheit der angewandten Analysenmethoden zurückzuführen. Die *titrimetrische Best. des Chroms in Ferrochrom mit Kaliumpermanganat* liefert durch die in den Lehrbüchern angegebene theoretische Titerzahl auf Chrom (0,310 statt der empirischen Zahl 0,3165) zu niedrige Ergebnisse. Das *Natriumthiosulfatverf.* und das *Kaliumbichromatverf. zur Best. des Chroms in Ferrochrom* sind einwandfrei. Das gilt auch für folgendes vom Vf. für die Praxis *abgekürzte Natriumthiosulfatverf.* (Zeitdauer 1 Stde., Fehlergrenze 0,3%): Man treibt das Probegut durch ein Florseidensieb (2700 Maschen auf 1 qcm), wägt 0,5 g ab, schließt mit 5—6 g Na_2O_2 im Eisentiegel (40 ccm Inhalt) auf, wobei man erst ca. 1 Min., bis die M. in Fluß geraten, mit kleiner Flamme, dann 2 Min. (unter Umschwenken) mit voller Bunsenflamme erhitzt, gibt den etwas abgekühlten Tiegel in ein 1000 ccm-Becherglas mit ca. 350 ccm W. von 60—80°, bedeckt sofort mit Uhrglas, kocht vorsichtig 5 Min. zur vollständigen Zerstörung des Na_2O_2, verdünnt nach dem Erkalten auf 500 ccm, filtriert durch ein Doppelfaltenfilter und titriert 100 ccm des Filtrats, 1 Min. nach Verdünnen mit W. auf ca. 300 ccm und Zusatz von 1 g KJ und 40 ccm reiner HCl von D. 1,124, mit Natriumthiosulfatlsg. — Beim *Aufschluß des Ferrochroms mit Magnesiacarbonatmischung* kann der Aufschluß leicht unvollständig bleiben; die Probe muß nach Passieren des Florseidensiebes noch 2 bis 3 Stunden in der Achatschale zerrieben, die Mischung über starker Gebläseflamme mindestens 1 Stde. erhitzt und der Rückstand vom ersten Aufschluß mindestens noch einmal aufgeschlossen werden. (Stahl u. Eisen **36**. 646—50. 6/7. Dillingen a. d. Saar.) GROSCHUFF.

G. Bruhns, *Über die Verhältniszahl* $\frac{ONZ}{A}\left(=\frac{O}{A}\right)$. Es wird eingehend die Bedeutung und der Wert dieser Verhältniszahl, die das Verhältnis von organischem Nichtzucker zur Asche darstellt, zur Prüfung der Richtigkeit von Zuckerunterss. und zur Kontrolle des Betriebes von Zuckerfabriken besprochen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **45**. 169—205. 15/3. Charlottenburg.) RÜHLE.

J. Rolle, *Verfahren zur oxydimetrischen Bestimmung der bei der Zuckeruntersuchung mit Fehlingscher Lösung ausgeschiedenen Kupfermenge.* Dem Verf. liegen folgende Rkk. zugrunde:

$$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 =$$
$$2\,CuSO_4 + FeSO_4(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + H_2O.$$

Das entstandene Ferrosulfat und Ferroammoniumsulfat werden mit $KMnO_4$ zu den Ferrisalzen oxydiert. Erforderliche Lsgg.: 1. $KMnO_4$-Lsg. 5 g $KMnO_4$ werden zu 1 l W. gelöst; nach einigen Tagen wird der Titer der Lsg. geprüft. 2. Ferriammoniumsulfatlsg.: 80 g des Salzes werden in 800 ccm W. gel., durch Glaswolle filtriert, 50 ccm konz. H_2SO_4 zugegeben und das Gemisch auf 1000 ccm aufgefüllt.

Die zu untersuchende Zuckerlsg. wird wie sonst mit FEHLINGscher Lsg. gekocht. Die über dem Cu_2O stehende Cu-Lsg. wird durch ein ALLIHNsches Filterrohr abgesaugt; das Cu_2O wird mit h. W. aufgeschlämmt und absitzen gelassen und die Fl. wiederum abfiltriert. Das Cu_2O wird durch langsames Hindurchsaugen von 50 ccm der Eisenammoniumsulfatlsg. gelöst. Das Filtrat wird verlustlos in den Kolben zur Hauptmenge des Cu_2O gebracht, nachgespült und bis zum Sd. erhitzt. Hierbei setzt sich das gesamte Cu_2O mit dem Fe-Salz um u. geht in Lsg. Zu der klaren, blaugrünen Lösung läßt man in der Siedehitze $KMnO_4$ zufließen bis zur bleibenden Braungrünfärbung. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **39**. 272. 13/7.) SCHÖNF.

I. M. Kolthoff, *Die reduzierende Wirkung der Zucker.* Mittels FEHLINGscher Lsg. ist es nicht möglich, Fructose neben anderen Zuckerarten nachzuweisen, wenn sie auch Fructose rascher oxydiert als Glucose und Lactose. Eine 1%ig. Fructoselsg. scheidet aus dem Reagens STANLEY-BENEDICT nach 5 Stdn. bei Zimmertemp. Cu_2O aus, *Glucose* und *Lactose* wirken selbst nach 24 Stdn. nicht ein. Mit dem Reagens lassen sich noch 2 mg Fructose nachweisen. Neben Glucose und Lactose läßt sich Fructose auf diese Weise nachweisen, wenn sie zu 5% in der Lsg. enthalten ist, bei Anwendung von 50 mg Zucker. Bei 70° wirkt auch Glucose auf das Reagens reduzierend ein. Der *Nachweis von Fructose* neben Glucose und Lactose wird folgendermaßen ausgeführt: 75—100 mg Zuckergemisch werden mit 5 ccm Reagens (17,3 g $CuSO_4$, 115 g Citronensäure, 500 g Soda zu 1 l W.) $^1/_2$ Stde. auf 37—40° erwärmt. 1% Fructose ist noch nachweisbar, bei $^1/_2$% Fructose ist die Rk. unsicher. — Mit dem Reagens von PIERAERTS lassen sich noch 5 mg Fructose nachweisen. Neben Glucose und Lactose sind $2^1/_2$% Fructose nach 12-stdg. Einw. mit Sicherheit nachweisbar. Läßt man das Reagens bei 33—35° einwirken, so gibt Fructose (5%) neben Glucose noch eine starke Rk.; Empfindlichkeitsgrenze: $2^1/_2$% Fructose neben Glucose. Durch das Reagens HINKEL-SHERMANN wird bei Ggw. von Na-Acetat nach 16 Stdn. sowohl Glucose wie Fructose oxydiert, nicht aber Lactose. — Durch eine neutrale Na-Acetat enthaltende *$AgNO_3$-Lsg.* wird in der Siedehitze sowohl Fructose wie Glucose oxydiert, Lactose nicht. Die besten Resultate wurden bei folgender Arbeitsweise erhalten: Das Reagens wird hergestellt durch Vermischen von 60 ccm 0,025-n. $AgNO_3$ mit 10 ccm 2-n. Na-Acetat u. 50 ccm W. Fructose läßt sich neben anderen Zuckerarten durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen mit dem Reagens auf 40—43° nachweisen. Glucose, Galaktose, Arabinose, Lactose, Mannose, Maltose u. Rohrzucker bewirken in dieser Zeit keine Ag-Abscheidung. 1% Fructose ist neben Glucose deutlich nachweisbar. Für die Probe verwende man ca. 75 mg Zucker und 5 ccm Reagens. — Mit NYLANDERS Reagens ließen sich keine Unterschiede bei den einzelnen Zuckerarten feststellen. Ein Gemisch von basischem Bi-Nitrat, Seignettesalz und Na_2CO_3-Lsg. wirkt nicht oxydierend. Auch eine neutrale Bi-Nitratlsg. besitzt kein Oxydationsvermögen. Eine $AuCl_3$ + Na-Acetatlsg. zeigt keine Unterschiede in ihrem Verhalten gegenüber den einzelnen Zuckerarten. — Stark alkal. Hg-Lsgg. reduzieren Zuckerarten bereits in der Kälte. — Ein Gemisch von *HgO* und $^1/_2$-n. *KJ* wird durch Glucose, Fructose und Lactose bei 70° in 3 Min. reduziert unter Abscheidung von Hg, bei 40° in 5 Min., bei 30° in 15 Min. Bei Zimmertemp. wirkt Fructose zwar in stärkerem Maße reduzierend als Glucose und Lactose, aber als Reagens läßt sich HgO + KJ nicht verwenden. Eine Lsg. von *HgO in KBr* wirkt schon bei Zimmertemp. stark reduzierend auf die Zuckerarten ein. — Nach der Vorschrift von PINOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3317; C. **1905**. II. 1555) soll bei 3-minutenlangem Kochen von 10 ccm Zuckerlsg. mit 10 ccm 4% *NH_4-Molybdatlsg.* und 0,2 ccm Eg. Fructose eine Blaufärbung verursachen, während Glucose unangegriffen bleibt. Vf. fand, daß auch Glucose eine Färbung gibt, wenn auch eine schwächere. Nach 3-stdg. Einw. einer 3%ig. neu

tralen Molybdatlsg. lieferte Fructose eine Blaufärbung, Glucose eine hellgrüne Färbung; durch Lactose wurde die Lsg. schwach gefärbt. Bei 15-sekundenlangem Kochen wurden dieselben Resultate erhalten. Zwecks Nachweis von Fructose neben Glucose und Lactose erhitzt man die Proben mit 5 ccm Molybdat + 2 Tropfen 4-n. HNO_3 während 30 Sek. auf dem Wasserbade: Fructose färbt blau, Glucose und Lactose werden nicht verändert; Rohrzucker gibt eine schwache Grünfärbung. In alkal. Lsg. findet eine Reduktion der Molybdänsäure nicht statt. — Alkal. Sb-Lsgg. werden durch Zucker nicht reduziert. Eine $K_2Cr_2O_7$-*Lsg.* nach PINOFF (l. c.) wird auch durch Glucose nach längerem Erwärmen ($1^1/_2$ Stdn.) reduziert. — Osazonrk. Bei Ausführung der Rk. nach MULLIKEN (The identification of pure organic compounds I, 32. 1904) in der Siedehitze bildet Fructose nach 2 Min., Glucose nach 4 bis 5 Min., Galaktose nach 15—20 Min. und Lactose noch nicht nach $1^1/_2$ Stdn. ein Osazon. Die gleichen Geschwindigkeitsunterschiede der Osazonbildung zeigten sich bei Verwendung des Reagens von BÖESEKEN. (Chem. Weekblad **13**. 887—95. 29/7. Utrecht. Pharm. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

Ottavio Borello, *Über die Kontrolle von Mehlen gleicher Sorte.* An der Hand mehrerer Tabellen führt Vf. den Nachweis, daß man durch die Best. des W., der Asche und der Rohfaser wichtige Schlüsse auf Reinheit und Gleichmäßigkeit von Mehlen ziehen kann. Das beste Reinheitskriterium ist der Aschengehalt. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 314—23. [Mai.] Lodi. Käsereivers.-Station.) GRIMME.

Grundmann, *Über die Technik und den Wert des Nachweises von okkulten Blutungen im Mageninhalt und Stuhl mittels der katalytischen Blutreaktionen.* Das Wesen der katalytischen Blutrkk. besteht darin, daß unter dem Einfluß des Blutes als Katalysator gewisse chemische Körper in Verb. mit einer leicht Sauerstoff abgebenden Substanz eine farbliche Veränderung erfahren. Vf. hat die von VAN DEEN angegebene u. von WEBER modifizierte Probe (Guajac-Terpentinprobe), die ADLERsche Benzidinprobe u. die von BOAS eingeführte Phenolphthalinprobe nachgeprüft und gelangt zu folgender Beurteilung. Zum Nachweis von pathologischen Blutmengen im Mageninhalt und im Kot eignet sich die angegebene Modifikation der Guajac-Terpentinprobe. Zur Extraktion des Blutes im Mageninhalt empfiehlt sich eine Mischung von 3 ccm Eg. u. 10 ccm Ä. Das Blut im Kot wird gleichfalls am besten mit 3 ccm Eg. u. 10 ccm A. extrahiert. Ein Ersatz des Terpentinöls durch 3%ig. H_2O_2 hat sich nicht bewährt. Für einen Krankenhausbetrieb wird an Stelle der WEBERschen Modifikation die von SCHUMM angegebene empfohlen. Sie beruht darauf, daß die störenden Kotfarbstoffe mit Ä.-A. entfernt werden, und der Blutfarbstoff mit Äther-Eg. extrahiert wird. Will man physiologische Blutmengen im Mageninhalt und Kot nachweisen, so ist die Benzidinprobe, als die empfindlichste Probe, anzuwenden. Der Vorzug der weniger empfindlichen Guajacprobe besteht darin, daß man eine stark positive Rk. unter gewissen Bedingungen als pathologisch ansehen darf. Die Phenolphthalinproben dürfen so lange, als sie noch zweideutig sind, nicht in Frage kommen. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 970—75. 28/8.) BORINSKI.

A. Bittorf, *Eine einfache Methode zum Nachweis starker Vermehrung der Leukocyten im Blut, speziell bei Leukämie.* Um ohne besondere Hilfsmittel eine erhebliche Leukocytenvermehrung schnell nachweisen zu können, bringt man etwas Blut in die fünf- bis zehnfache Menge einer verd. Natron- oder Kalilauge u. schüttelt mäßig ca. $^1/_4$—1 Minute. Normales, anämisches, leukocytotisches Blut löst sich zu einer klaren, dünnen, bräunlichen Fl. Bei starker Vermehrung der Leukocyten wird dagegen die Fl. mehr oder weniger steif, gelatinös u. zähe. Zusatz von W. läßt die Quellung und gelatinöse Konsistenz mitunter noch deutlicher erkennen.

Der Vorgang beruht auf einer Quellung der Leukocyten. (Dtsch. med. Wchschr. **42**. 1066. 31/8. Leipzig. Reservelazarett I.) BORINSKI.

Henrik Bull, *Über die quantitative Bestimmung von Glycerin in fetten Ölen mittels Natriumglycerats.* Dieses früher vom Vf. angegebene Verf. (Chem.-Ztg. **24**. 845; C. **1900**. II. 993 und BENEDIKT-ULZER, Analyse der Fette und Wachsarten, 5. Aufl., S. 195) war nur bei trockenen und fast fettsäurefreien Ölen verwendbar, weil etwa vorhandene freie Fettsäuren zu Gelatinierungen der Reaktionsfl. führten. Es ist dem Vf. jetzt gelungen, die Fettsäuren auf einfache Weise zu entfernen und damit sein Verf. zu einem einfachen und genauen Verf. zur Best. von Glycerin in Fetten zu machen. Es werden 10 g Öl mit PAe. zu 100 ccm gel. und dann zur Lsg. 10 ccm Glycerinkalilauge (Vermischen von 20 ccm 50%ig. KOH mit 240 ccm W. und 240 ccm Glycerin) gefügt. Die gebildete Seifenlsg. setzt sich schnell ab; nach dem Stehen über Nacht ist die überstehende Lsg. krystallklar, frei von Fettsäure und wasserfrei. Je 30 ccm dieser Lsg. versetzt man in 2 cm weiten Meßröhren, die im oberen, verjüngten Teil Marken für 50 ccm tragen, mit 2 oder 3 ccm 2-n. Na-Alkoholat (völlig wasserfrei) und füllt mit PAe. zur Marke auf. Bereits nach 1 Stde. hat sich das gesamte Glycerin am Boden als schwerer, weißer Nd von Mononatriumglycerat abgeschieden; die Lsg. enthält das überflüssig angewandte Alkali, dessen Menge durch Titration von 25 ccm dieser Lsg. mit $^1/_{10}$-n. HC (Phenolphthalein) bestimmt wird, u. nach Zusatz von wenigstens so viel neutralen A. als $^1/_{10}$-n. S. verbraucht wird. Der in der Meßröhre verbleibende Rest wird gemischt, in einen 200 ccm Erlenmeyerkolben übergeführt, die Röhre mit 2 × 10 ccm A. ausgewaschen u. sofort, wie oben angegeben, titriert. Der Unterschied beider verbrauchten Mengen $^1/_{10}$-n. S., multipliziert mit 0,0092, gibt die in 3 g Ö enthaltene Menge Glycerin an. (Chem.-Ztg. **40**. 690. 17/8. Bergen [Norwegen]. RÜHLE.

C. Stiepel, *Die Untersuchung tonhaltiger Seifen.* Der Seifen- und Fettgehal wird folgendermaßen bestimmt: In einen graduierten Meßzylinder von ca. 30 ccm Höhe bringt man 10 g feingeschabte Seife und übergießt sie mit ca. 75 ccm h. A (60—65 Vol.-%; durch Zusatz von Phenolphthalein überzeugt man sich von vor handener Alkalität und reduziert stärkere Alkalität durch Zugabe von $^1/_2$-n. Oxal säure; fehlt die Alkalität, so erzeugt man solche durch Zusatz von $^1/_2$-n. NaOH Durchschütteln, Erkaltenlassen; Auffüllen mit A. bis zur Marke 100, Durchmischen mehrstündiges Stehenlassen, bis etwa 80 ccm A. in klarer Lsg. stehen. Durch Ab dampfen und Trocknen von 48 ccm der klaren, alkoh. Seifenlsg. ermittelt man de Gehalt an wasserfreier Seife. Soll der Fettsäurehydratgehalt ermittelt werden, s verdünnt man 50 ccm Seifenlsg. im Scheidetrichter stark mit W., zerlegt mit S. u verfährt weiter in bekannter Weise. Die Gewichte mit 20 multipliziert, ergeben den %-Gehalt der Tonseife an Reinseife, bezw. Fettsäurehydraten. (Seifenfabrikan **36**. 493. 19/7.) SCHÖNFELD.

G. Sericano, *Beurteilung von Wein. Wichtigkeit der Bestimmung der Milch säure zur Feststellung einer Wässerung.* Vf. führt an der Hand eines Beispiele den Nachweis, daß gerade in zweifelhaften Fällen die Best. der Milchsäure wer volle Schlüsse für die Begutachtung der Weine erlaubt. (Staz. sperim. agrar. ita **49**. 334—49. Savona. Städt. Unters.-Amt.) GRIMME.

Maximilian Ripper und **Franz Wohack**, *Die Mikroanalyse des Weins.* E wird das von WOHACK (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **17**. 684; C. **1914**. I 1209) ausgearbeitete Verf. der *Glycerinbest. in Wein* ausführlich an Hand der Ab bildung des verwendeten Apparates besprochen, sowie die Abänderung dieses Ver

für die Mikroanalyse. Verwendet werden dazu 0,5 ccm des auf die Hälfte seines ursprünglichen Volumens gebrachten, mit Ba-Acetat und Tannin versetzten (auf 100 ccm Wein 10 ccm 10%ig. Ba-Acetatlsg. und eine Messerspitze Tannin), entgeisteten Weines, die in das Zersetzungskölbchen des App. pipettiert und mit 1,5 ccm HJ (D. 1,96) versetzt werden. Als Zersetzungsrohr dient ein mit Pt-Quarz oder Pt-Asbest gefülltes Quarz- oder Glasrohr; dieses ist durch Asbestpapier und Eisendrahtnetz vor der Berührung mit der Flamme zu schützen. Die Ausführung des Verf. geschieht im übrigen wie früher (l. c.) beschrieben. Das ganze Verf., einschließlich des Eindampfens des Weines, ist in $1^1/_2$ Stde. auszuführen. Die Brauchbarkeit des Verf. wird an zahlreichen Beistst. dargetan, dessen Vorteile große Genauigkeit bei Ersparnis an Zeit, Arbeit und Kosten sind. Der App. ist zu beziehen von H. Gareis, Wien IX, Hörlgasse, u. H. Kappeller, Wien V, Franzensgasse 13. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **19**. 372—81. Juli. Görz. K. K. landw.-chem. Vers.-Station.) Rühle.

Freymuth, *Über den Salvarsannachweis im Harn.* Der negative Ausfall der Abelinschen Arsenprobe beweist nach den Beobachtungen des Vfs. keineswegs in allen Fällen, daß der betreffende Patient arsenfrei geworden ist. Zum sicheren Nachweis der Abwesenheit von As im Harn benutzt Vf. die Marshsche Methode, wobei die Zerstörung der organischen Substanz durch Antiformin bewirkt wird. (Apoth.-Ztg. **31**. 387. 12/8. Berlin.) Düsterbehn.

Eicke, *Zum Eiweißnachweis im Urin.* Von Liebers (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 323; C. **1916**. I. 773) ist empfohlen worden, die Pandysche Rk. auch zum Eiweißnachweis im Urin zu verwenden. Verss. haben ergeben, daß die Empfindlichkeit der Pandyschen Rk. für diesen Zweck zu gering ist. Die Grenze, bei welcher sie noch eine deutliche Rk. gibt, liegt bei 0,2‰. Die Ursache der geringeren Empfindlichkeit liegt darin, daß die Carbolsäure nur die Globuline anzeigt, während sie mit Serumalbumin nicht reagiert. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 1039. 24/8. Berlin. Dermatolog. Abt. des Rudolf Virchow-Krankenhauses.) Borinski.

I. Snapper, *Der spektroskopische Nachweis von Blut in den Faeces.* Es wird folgendes Verf. zum spektroskopischen Nachweis von Blut im Stuhl empfohlen. Einige Gramm Untersuchungsmaterial werden im Mörser mit einem Überschuß von Aceton verrieben, das Filter mit Aceton nachgewaschen und der Rückstand mit dem Pistill gut ausgepreßt. Dann wird die trockene, körnige M. mit dem Filter in einem neuen Mörser gebracht u. mit einem Gemisch von 1 Teil Kalilauge (50%), 1 Teil Pyridin und 2,5 Tln. A. verrieben. Man benutzt so wenig Fl. wie möglich, damit der Extrakt sehr konz. wird. Zu einigen Kubikzentimetern Extrakt werden 4—5 Tropfen Schwefelammon zugesetzt und im Spektroskop geprüft. Statt $(NH_4)_2S$ kann auch die gleiche Menge Phenylhydrazin angewendet werden. Nach diesem Verf., welches sich vor dem üblichen vor allem dadurch unterscheidet, daß der Blutfarbstoff nicht mit SS., sondern mit alkal. Pyridin-Alkohol extrahiert wird, läßt sich Blut mit derselben Genauigkeit wie mit der Benzidin- oder mit der Phenolphthalinprobe nachweisen. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 975—77. 28/8. Groningen. Mediz. Universitätsklinik.) Borinski.

R. Kobert, *Über die biologische Bewertung der sogen. Solvine (Türkischrotöle).* Es wird gezeigt, daß, wie man durch biologische Verss. mit Blutkörperchen Schlüsse auf die Stärke der Wrkg. eines Gerbmittels ziehen kann (vgl. Vf., S. 351), so ist dies auch mit den *Türkischrotölen* des Handels der Fall. Im Gegensatz zu jenen findet aber bei diesen dabei eine Auflösung der roten Blutkörperchen zu einer

durchsichtigen, roten Fl. statt; darauf folgt sehr rasch unter Trübung eine Spaltung des Blutfarbstoffs in Globin u. Hämatin. Der derartig auf das Blut wirkende Bestandteil der Türkischrotöle ist wesensgleich mit dem deren Wert für Färberei- und Gerbereizwecke bedingenden; als solcher kommen zweifellos die *Na-Salze der Polyricinolsäure* in Betracht. Entgültig hierüber entscheidende Verss. konnten aus Mangel an den Na-Salzen der reinen SS. noch nicht angestellt werden. Zwischen diesen Na-Salzen und den Saponinen bestehen unverkennbare Ähnlichkeiten der Wrkg.; beide wirken benetzbarmachend, schäumend, emulgierend, hämolytisch, schädigend auf Kaulquappen, Fische u. Würmer. (Collegium **1916**. 261—66. 1/7. 305—11. 5/8. [6/5.] Rostock.) RÜHLE.

T. van der Linden, *Gummi- und Pektinbestimmung im Filterschmutz.* Auf Grund von Verss. mit Defekations-, Sulfitations- und Carbonatationsfilterschmutz empfiehlt Vf. folgende Methode zur *Best. von Gummi und Pektin:* 20 g Filterschmutz werden $^1/_2$ Stde. mit 200—400 ccm eines Gemisches, das auf 100 Tle. 95%ig. A. 20 Tle. HCl (1,09) enthält, digeriert. Nach Filtration wird mit w. A. bis zur neutralen Rk. gewaschen. Der Nd. wird in einem Becherglas mit w. W. extrahiert, bis der Extrakt 300—400 ccm beträgt. Der Extrakt wird auf 40 ccm eingedampft, und nach Abkühlen wird das Pektin mit einem Gemisch von 300 ccm A. u. 60 ccm HCl (1,09) niedergeschlagen. Nach einigen Stdn. wird der Nd. filtriert, bei 105° getrocknet und gewogen und darauf verascht. Das Gewicht des Nd.—Asche ergibt die Menge des Pektinstoffes. (Mededeelingen van het Proefstation voor de Java-Suikerind. **6**. 205—19. [10/7.] Pekalongan. Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

Karl Doctor, *Nachweis von Typhusbacillen im Harn.* Zu je 30 ccm Urin werden je zwei Tropfen Typhusserum mit hohem Titer (1 : 1200) zugesetzt, dann wird der Harn eine halbe Stunde einer Temp. von 37° ausgesetzt und hierauf zentrifugiert. Eine Probe des Sediments wird zur mikroskopischen Unters. gebracht u. zugleich 2—3 Ösen auf Drigalskiplatte ausgestrichen. Die in 16—24 Stdn. aufgegangenen Kolonien werden nach den üblichen Methoden identifiziert. Das mikroskopische Bild zeigt in positiven Fällen kleine Häufchen von agglutinierten Typhusbacillen nebst Blutkörperchen und Hyalinzylindern. Aus den Unterss. ging hervor, daß die Harnunters. in einem größeren Prozentsatz der Fälle die Bacillenausscheider feststellen läßt, als die Faecesuntersuchung. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 1045. 17/8. Budapest. K. u. K. Garnisonspital Nr. 17.) BORINSKI.

A. Heiduschka und **J. Schmid**, *Das Verhalten einiger galenischer Präparate Fehlingscher Lösung gegenüber.* In dem Bestreben, für die Beurteilung von galenischen Präparaten, insbesondere von Tinkturen und Extrakten, weitere Anhaltspunkte zu finden, haben Vff. die Einw. der genannten Präparate auf FEHLINGsche Lsg. näher untersucht. Hierbei zeigte sich, daß bei den untersuchten Tinkturen brauchbare Reduktionswerte erhalten wurden, während die Extrakte keine vergleichbaren Resultate lieferten. Offenbar spielt bei den Extrakten die Art der Darst. eine große Rolle. Zur Best. der Kupferzahl gibt man 10 ccm Tinktur in eine dünne Porzellanschale, verd. mit 40 ccm W., läßt 50 ccm FEHLINGscher Lsg. hinzufließen, erhitzt über starker Flamme zum Sieden, erhält die Fl. 5 Minuten darin, nimmt dann sofort vom Feuer, verd. mit 100 ccm W., filtriert durch ein ALLIHNsches Röhrchen ab, wäscht mit h. W., A. u. Ä., trocknet bei 105°, reduziert im H-Strom und wägt. Tinct. arnicae lieferte im Mittel 0,0865, Tinct. chinae 0,1738, Tinct. ratanhae 0,2769, Tinct. Opii simpl. 0,1311, Tinct. gentianae 0,3401, Tinct. strychni 0,0172, Tinct. aconiti 0,1120, Tinct. veratri 0,1031, Tinct. lobeliae 0,0666 g Cu. (Apoth.-Ztg. **31**. 399. 19/8. Würzburg.) DÜSTERBEHN.

Hermann Kunz-Krause, *Über den Nachweis kleinster Mengen Pyridin als Mittel zur Erkennung von mit vergälltem Weingeist hergestellten Tinkturen und ähnlichen galenischen Zubereitungen.* (Vgl. Apoth.-Ztg. **25**. 87; C. **1910**. I. 768.) Läßt man einige Tropfen der fraglichen Fl. auf einem Stück Filtrierpapier verdunsten, so ist die Ggw. von Pyridin in den meisten Fällen durch den auftretenden Geruch deutlich zu erkennen. Für einen genaueren und in gerichtlichen Fällen anwendbaren Nachweis hat sich das folgende Verf. in seinen beiden Ausführungsformen zweckdienlich erwiesen. — 10 ccm Tinktur versetzt man in einem Scheidetrichter tropfenweise bis zur deutlich alkal. Rk. mit Natronlauge, schüttelt mit der zur Trennung der Schichten gerade ausreichenden Menge Ä. (10—15 ccm) kräftig durch, läßt die untere, meist stark gefärbte Schicht abfließen und schüttelt die obere, wss.-alkoh. Schicht mit der zur Schichtentrennung notwendigen Menge (10—15 ccm) Ä. (vorsichtig wegen der leichten Emulsionsbildung) aus. Die untere, wss.-alkoh., das gesamte Pyridin enthaltende Schicht versetzt man in einer Porzellanschale bis zur deutlich sauren Rk. mit 10%ig. Kupfersulfatlsg. und erwärmt zur Entfernung des gel. A. und Ä. gelinde auf dem Wasserbade. Bei Ggw. von Pyridin entsteht eine bläulichgrüne bis grüne, zunächst flockige Ausscheidung von Kupfersulfatpyridin, die sich teils an den Wandungen der Schale festsetzt, teils am Boden pulverig, locker abscheidet. Beim langsamen Verdunsten der Lsg., bezw. Mutterlauge scheidet sich die Pyridinverb. in hellnickelgrünen, lanzenspitzenartigen, scherförmig aneinandergelagerten, glänzenden Prismen ab. Wird dieser Nd. oder nachfacher der gesamte Verdunstungsrückstand der Fl., einschließlich des Nd., mit einigen Tropfen Natronlauge befeuchtet, so entsteht sofort unter Abscheidung von Eisenhydroxyd eine tief azurblaue Lsg. u. gleichzeitig der charakteristische, durchdringende Geruch des Pyridins.

Die zweite Form des Pyridinnachweises vermeidet den Gebrauch von Ä. 10 ccm Tinktur versetzt man mit so viel wasserfreiem K_2CO_3, daß ein Teil des letzteren sich ungelöst bleibt, filtriert die obere, alkoh. Schicht durch ein kleines Filter, versetzt das alkal. reagierende Filtrat bis zur sauren Rk. mit 10%ig. Kupfersulfatlsg. und verfährt weiter wie oben. — Durch fraktionierte Dest. der fraglichen Tinktur läßt sich eine Anreicherung des Pyridingehaltes im Destillat oder Rückstand nicht erreichen. (Apoth.-Ztg. **31**. 403—4. 23/8. Dresden. Chem. Inst. der Tierärztl. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Th. Koydl, *Über die Entfärbungskraft der Knochenkohle und ihre Bestimmung.* Der Zweck der Arbeit ist, für die Vergleichung verschiedener Entfärbungsmittel mit Knochenkohle eine einwandfreie Grundlage zu schaffen, die bisher fehlte. Vf. findet eine solche in dem *Saccharanmaßsystem* (vgl. nachf. Ref.), dessen hoher Wert hierfür in umfangreichen Darlegungen nachgewiesen wird. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **45**. 123—65. Nestomitz.) RÜHLE.

O. Fallada, *Zur Farbentiefe des Ehrlichschen Saccharans.* Unterschiede in den Beststr. der Farbtiefe des EHRLICHschen Saccharans von KOYDL (vgl. vorst. Ref.) und STROHMER (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **39**. 687; C. **1911**. I. 47) veranlaßten Vf. zu einer Nachprüfung des seinerzeit von STROHMER verwendeten Saccharans; es zeigte sich dabei ein bedeutender Rückgang der Farbtiefe gegen früher und gute Übereinstimmung mit dem von KOYDL dafür gefundenen Werte. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **45**. 166—68.) RÜHLE.

Technische Chemie.

A. Draghetti, *Über den Nährstoffgehalt der Abwässer und ihre Verwendu zu Düngezwecken.* Bericht über die verschiedenen Rieselverff. und über Erfol mit Rübenkultur auf Rieselfeldern. Betreffs Einzelheiten wird auf das Origin verwiesen. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 324—33. [Okt. 1915] Bologna.) GRIMM

Hanns Fischer, *Kaliabwasser und Seifenindustrie.* Es wird die Arbeit HAUP (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 535; C. **1914**. II. 1263) kritisch besprochen und an d Hand der Verss. von ZINK und LIEBE (Ztschr. f. angew. Ch. **28**. 229; C. **1915**. 105) dargetan, daß die Annahme HAUPTS, geringe Mengen NaCl seien hinreichen um MgO-Seifen in Lsg. zu bringen, unbewiesen und unrichtig ist. (Ztschr. öffentl. Ch. **22**. 225—28. 15/8. [31/7.] Brüssel.) RÜHLE.

Leslie Aitchison, *Der Einfluß der Zusammensetzung auf die Korrosion Stahls.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **107**. 1531; C. **1916**. I. 315.) Mikrosk pische Unterss. im Verein mit Verss. über die Wrkg. korrodierender Stoffe führt zu den folgenden Ergebnissen. Kein Stahl ist homogen genug, um korrodierend Angriffen widerstehen zu können. Selbst chemisch homogene Stahlsorten besitz nicht die wahre Homogenität, um der Korrosion Widerstand leisten zu können, sie Zwillingskrystalle besitzen können, die die Korrosion fördern, oder sich einem Zustand thermischer oder mechanischer Spannung befinden. Die Nic homogenität bedingt nicht die Angreifbarkeit des Stahls, wie man an dem Beisp des Chromstahls sehen kann, der von einer 3%ig. Natriumchloridlsg. nicht an griffen wird, trotzdem er durchaus nicht homogen ist. Die Nichtangreifbarkeit ist Eigenschaften der festen Lsg., wahrscheinlich auf den Lösungsdruck, zurückzuführ der eine Folge der chemischen Zus., sowie der thermischen u. mechanischen Beha lung ist. Carbide im Stahl wirken in zwei Richtungen: als Abwehrmittel, da selbst der Korrosion widerstehen, u. als Hilfsmittel, indem eine passende Kath das Gegenstück zur anodischen Wrkg. des Ferrits in der festen Lsg. liefe Auf diese Weise bewirkt die Ggw. von Perlit, der beträchtliche Mengen von C biden enthält, eine Zunahme der Korrosion. Obgleich der Perlit in den meis Fällen angegriffen wird, ist es wahrscheinlich, daß infolge der Widerstandsfähigk der freien Carbide der Angriff auf den Ferrit oder die feste Lsg. beschränkt blei Die letztere bildet natürlich die Matrize, in welche die kleinen Carbidteile e gebettet sind, u. das Verschwinden dieser Stütze äußert sich in der mechanisch Entfernung des Carbids u. nicht in der Lsg. oder Zers. des Carbids. Den Bew dafür liefert jedes Carbid enthaltende Metall, das nach der Korrosion mit ei losen Carbidschicht bedeckt ist, die vor der Wägung entfernt werden muß. verhältnismäßig großen Carbidstücken ist es begreiflich, daß sie so tief in den Ferrit oder die feste Lsg. eingebettet sind, daß die Korrosion nicht bis zu Tiefe vordringen kann, welche nötig ist, um sie derart zu lockern, daß sie du mechanische Mittel fortgeschafft werden können. (Chem. News **113**. 128—30. 1 135—37. 24/3. u. 147—149. 31/3. 1916. [8/12.* 1915].) JUNG

John. D. Ball, *Untersuchung der magnetischen Gesetze für Stahl und and Materialien.* Vf. bestätigt durch seine Verss. das von STEINMETZ im Jahre 1 angegebene Hysteresisgesetz, wonach $h = \eta B^{1,6}$ (h = Hysteresisverlust pro Cy in Erg per ccm, B maximale Induktion, η ein numerischer, vom Material abhängi Koeffizient) für einen weiten Bereich von DD. bis zu den höchst bekannten auf. Dies gilt für reine oder magnetisch homogene Materialien. Wo bei frühe

Verss. Abweichungen von dem STEINMETZschen Gesetz gefunden worden sind, handelt es sich um heterogene Gemische, von denen jede einzelne Komponente das Gesetz für sich, aber mit einem verschiedenen Wert von η befolgt. Mit derselben Beschränkung wird durch die Unters. auch eine Formel von KENNELLY über die Reluktivität (reziproker Wert der Permeabilität) bestätigt. (Journ. Franklin Inst. **181**. 459—504. April. [2/12.] 1915. Schenectady. New York. General Electric Company.) BYK.

Vl. Staněk, *Studien über die fraktionierte Saturation.* In Fortsetzung seiner bisherigen Arbeiten über die Saturationsgeschwindigkeit (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **40**. 249; C. **1916**. I. 910) zeigt Vf. durch Laboratoriumsverss. und durch Verss. im Großen, daß sich der Saturationsvorgang noch beschleunigen läßt durch Zusatz des CaO in 2 Anteilen und zweimalige Saturation, wobei zuerst hauptsächlich eine chemische Wrkg. (Fällung der Nichtzuckerstoffe), das zweite Mal eine bessere Klärung erreicht wird (vgl. nachfolgendes Ref.). (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **40**. 525—37. August. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

M. Melichar, *Erfahrungen mit fraktionierter Saturation.* Kurze, im ganzen günstige Besprechung des Verf. bei seiner Anwendung im Großbetriebe (vgl. vorst. Ref.). (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **40**. 537—41. August.) RÜHLE.

L. Adler, *Vergleichende Studien über Tennen-, Trommel- und Kropffkastenmalz.* Mittels der von ADLER (Ztschr. f. ges. Brauwesen **38**. 241. 331; C. **1915**. II. 811) ausgearbeiteten Methoden wurden die 3 Malze näher untersucht. Das Kropffkastenmalz erwies sich während der Keimung und bei der Maische als äußerst enzymkräftig. Die N-Substanzen sind im fertigen Malz vorzüglich abgebaut. Allerdings sind neben Aminosäuren noch viel Polypeptide vorhanden, die aber dann bei der wss. Extraktion noch weiter stark gespalten werden. Ähnlich liegen die Verhältnisse bezüglich der Phosphatasen und der säurebildenden Enzyme. Die kräftige Betätigung der Enzyme bewirkt, daß der Kolloidgehalt der Würzen abnimmt. Das Kropffmalz enthält viel vorgebildete S., die sich beim Maischen noch vermehrt. Die H-Ionenkonzentration ist aber kaum bedeutender, als bei n. Malzen, da die zahlreicher in Lsg. gegangenen Abbauprodd. der Proteine eine bedeutendere „Pufferwirkung" ausüben. Die Farbe der Kropffmalzwürzen ist dunkler, als bei den anderen Malzen. Die gute Wrkg. der Enzyme spricht für eine tadellose Lsg. des Kropffmalzes. Das Trommelmalz erwies sich als das Gegenteil des Kropffkastenmalzes. Es zeigte den größten Mälzungsschwand. Es hatte den größten Gehalt an Gesamt-N und an Gesamtphosphorsäure. Auch die Lsg. im Korn ist nicht zufriedenstellend. Die Eiweißkörper sind nicht so weit abgebaut, wie in den beiden Vergleichsmalzen, die Polypeptide überwiegen die Aminosäuren in stärkerem Maße. Das gleiche gilt für die übrigen Enzyme; die Phosphatasen zeigten bei der Extraktion eine schwächere Tätigkeit. Obwohl die titrierbare Säure des Trommelmalzes etwas kleiner ist, wie die des Tennenmalzes, zeigt die Würze des ersten Malzes die stärkste H-Ionenkonzentration unter den 3 Malzsorten. Der geringeren Enzymtätigkeit gemäß liefert das Trommelmalz Würzen mit einem höheren Gehalt an hochmolekularen Stoffen, was sich bei der Best. der Kolloidzahl äußerte. (Die *Kolloidzahl* wird folgendermaßen bestimmt: 2 Proben zu 50 ccm werden mit 0,25, bezw. 0,5 g Blutkohle $^1/_2$ Stde. durchgeschüttelt. Die Filtrate werden interferometriert. Die Differenz der erhaltenen Zahl von dem Interferometerwert der ursprünglichen Würzen bezeichnet Vf. als Kolloidzahl.) Das Trommelmalz lieferte die kleinste Extraktausbeute. Das Tennenmalz hält die Mitte zwischen den beiden Malzen. Die Enzymkräfte sind schwächer wie beim Kropffmalz und stärker wie

beim Trommelmalz. Die Lsg. ist eine mittlere, desgleichen die Extraktausbeut und der Mälzungsschwand. Die H-Ionenkonzentration ist am geringsten in Anbe tracht der kleinen, titrierbaren S. und der relativ großen Menge an „Puffern" Auch die Leitfähigkeitsmessungen, die sich beim Vergleich der Würzen gut be währten, zeigen genau die Zwischenstellung des Tennenmalzes. Die Unters. ergab ferner, daß die vom Vf. gewählten Methoden der Enzymforschung, verbunden mi den neueren physikochemischen Messungen, schnell einen gründlichen Einblick i die Natur des Malzes gewähren. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **39**. 201—4. 24/6. 21 bis 212. 1/7. 217—19. 8/7. 225—26. 15/7. Lab. zur Förderung des Braugewerbes Kgl. Akad. Weihenstephan.) SCHÖNFELD.

G. von Kalckstein, *Der Birkenwein.* Es werden einige Rezepte zur Herst von Birkenwein angegeben. (Dtsch. Essigind. **20**. 170—71. 23/6. Inst. f. Gärungs gewerbe. Berlin.) SCHÖNFELD.

Alexander Janke und **Eduard Bauer**, *Beiträge zur Kenntnis des Säuerungs verlaufes in Schnellessigbildnern. I.* (Dtsch. Essig-Ind. **20**. 157—58. 16/6. — C. **1916**. I. 1205.) SCHÖNFELD.

H. Wüstenfeld, *Beiträge zur Ergründung des Säuerungsverlaufes in Essig bildnern.* Betrachtungen über den Artikel von JANKE u. BAUER (vgl. vorst. Ref.) (Dtsch. Essig-Ind. **20**. 158—60. 16/6.) SCHÖNFELD.

H. Wüstenfeld, *Versuche über Alkoholoxydation und Essigsäurebildung in ver schiedenen Bildnerhöhen.* (Vgl. vorst. Reff.) Die Verss. hatten den Zweck zu er mitteln, in welcher Weise die *Essiggärung* im Inneren eines Schnellessigbildner verläuft, u. wie die allmähliche Umwandlung der alkoholhaltigen leichten Maisch beim Herabsickern durch die Essigspäne vor sich geht. Bei der ersten Versuchs reihe wurde in die Versuchsbildner von 2,45 m Höhe u. 0,95 m Durchmesser ein ausgehöhlte Holzrinne bis zur Mitte der Spanschichten in verschiedenem Hori zontalabstand hineingetrieben. Hatte sich die Rinne mit Fl. gefüllt, so wurde si entleert, u. der Inhalt auf A. u. S. geprüft. Die Maische ist auf dem Wege durch den Bildner starken Verlusten ausgesetzt, die sich bereits in den mittleren, am meisten jedoch in den untersten Schichten und im Ablaufessig geltend machen Die Summe an A. und S. in den oberen Schichten übertrifft diejenige im Ablauf essig teilweise ganz erheblich (vgl. Tabellen im Original). Die Säurebildung unter Alkoholabnahme setzt bereits in den oberen Schichten intensiv ein, sie erreich ihren höchsten Wert in den unteren Bildnerschichten, um dann trotz Vorhanden seins größerer Alkoholmengen wieder abzunehmen. — Die Verss. im Reinzucht betriebe wurden 1. in einem Handbetriebs-A-Bildner, 2. dem dazugehörige B-Bildner, der den Ablauf von A. in üblicher Weise durch Denaturatzusätze ver stärkt, als B-Maische erhielt; 3. einem mit Spitzrad bedienten alten Holzbildner von 2,4 m Höhe und 90 cm Durchmesser; 4. einem für Siebboden eingerichteten Bildner aus säurefestem Ton derselben Größe, ausgeführt. Auch diese Verss. er gaben, daß die Säureprozente in den untersten Spanschichten vielfach höher waren, als im fertigen Ablaufessig, u. zwar unabhängig davon, ob viel oder wenig bezw. gar kein A. mehr zur Verarbeitung zur Verfügung stand. Nicht bei allen Verss. war dies der Fall. Ferner zeigen nur die niedrigprozentigen A-Bildner nicht die B-Bildner die Erscheinung der Säureabnahme im Ablaufessig. Sie wir also entweder durch hohe Temp. oder niedrigen Essiggehalt oder durch beide begünstigt. Bezüglich der Säureabnahme unterscheiden sich die Reinzuchtbildner nicht von anderen Apparaten. Nur im Grade des Säureverlustes ergeben sic

große Unterschiede (vgl. Tabellen im Original). (Dtsch. Essig-Ind. **20**. 165—66. 23/6. 173—75. 30/6. 183—84. 7/7. Vers.-Anst. d. Verbandes Deutscher Essigfabrikanten. Inst. f. Gärungsgewerbe. Berlin.) SCHÖNFELD.

C. A. Brackelsberg, *Die Herstellung von Agglomeratkugeln, deren Eigenschaften und deren Verwendung in der metallurgischen und chemischen Industrie.* Vortrag auf der II. Monatsversammlung des Rheinisch-Westf. Bezirksvereins vom 25/3. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 281—85. 25/7. [29/5.] Düsseldorf-Stockum.) SCHÖNFELD.

K. Löffl, *Ersatz für Glycerin, Öle, Fette und Seifen.* Bericht über die in letzter Zeit in den Handel gebrachten Ersatzpräparate. (Seifensieder-Ztg. **43**. 572 bis 574. 12/7.) SCHÖNFELD.

H. Keutgen, *Cottonöl-Soapstock und seine Verarbeitung.* Angaben über die Zus. und die Verarbeitung der Cottonölraffinationsrückstände. (Chemische Umschau der Fett- u. Harz-Ind. **23**. 73—75. Juni. 85—92. Juli.) SCHÖNFELD.

Wilhelm Siegmund, *Die katalytische Fetthärtung.* (Seifensieder-Ztg. **43**. 514—16. 21/6. 534—36. 28/6. 555—57. 5/7. — C. **1916**. II. 526.) SCHÖNFELD.

J. F. Sacher, *Über eine optische Eigentümlichkeit von mit Erdöldestillaten versetztem Leinöl oder anderen fetten Ölen.* Bringt man etwas Petroleum in ein Becherglas und überdeckt den Gefäßboden mit Knochenkohle, so wird das Petroleum und ein Teil der Kohlenschicht im auffallenden Tageslicht eine blaue Färbung annehmen. Diese Erscheinung hat Vf. auch beim Filtrieren eines gelben Vaselinöles über Knochenkohle wahrgenommen. Versetzt man fette Öle mit kleinen Mengen eines fluorescierenden Erdöldestillates, so tritt unter den angegebenen Bedingungen die Blaufärbung der Knochenkohle deutlich auf. Das vom Vf. angewandte Vaselinöl verursachte bereits bei einem Zusatze von 3,5—4% zu Leinöl die Blaufärbung der Knochenkohle. Ähnlich verhielten sich Mohnöl, Sonnenblumenöl, Maisöl, Rüböl und Fischtran. Das Verf. kann zum *Nachweis von Erdölprodd. in fetten Ölen* benutzt werden. (Farbenzeitung **21**. 1012. 8/7. Düsseldorf.) SCHÖNFELD.

H. J. Backer, *Die Beziehungen zwischen den wichtigsten physikalischen und chemischen Konstanten der Öle und Fette.* Bei *Ölen und Fetten*, die aus Gemischen von Glycerinestern gesättigter und ungesättigter Fettsäuren zusammengesetzt sind, besteht, wie aus der Unters. zahlreicher Fette und ihrer Reduktionsprodd. hervorgeht, ein Zusammenhang zwischen dem *Brechungsindex n*, der *Dichte d*, der *Verseifungszahl V* und der *Jodzahl J*. Dieser Zusammenhang kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$n_t^2 - 1/n_t^2 + 2 \times 100/d_4^t = 33{,}07 + 0{,}00075\,J - 0{,}01375\,V + 0{,}002\,(t - 15).$$

Mehrere *gehärtete Fette* zeigen doppelten F. Ein gehärtetes *Ricinusöl* schmolz bei ca. 43°; das wiedererstarrte Fett schmolz bei 67,5°. Die SZ. nimmt bei der Härtung zu. Die D. der n. Öle nimmt (zwischen 15 und 100°) für je 1° um ca. 0,00066 ab, für Ricinusöl um 0,00068, für Cocos- und Palmfett um 0,0007. Die Abnahme des Brechungsindex beträgt zwischen 15 und 70° 0,000364° für je 1°, für Cocos- und Palmfett 0,00037. Die spezifische Refraktion nimmt bei der Härtung ab; eine Ausnahme bildet Ricinusöl, was darauf zurückzuführen ist, daß bei dessen Härtung auch die Oxygruppe reduziert wird (vgl. Tabellen im Original). (Chemisch Weekblad **13**. 954—67. 26/8. Groningen.) SCHÖNFELD.

Raoul Lecoq, *Die technische Herstellung der Kali- und Natronseifen.* Ein Bericht über den heutigen Stand der Seifenfabrikation, zusammengestellt auf Grund

eigener Studien in den Fabriken von Marseille und Orleans. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **23**. 225—46. Juli-August.) DÜSTERBEHN.

L. Lehmann, *Über die Fortschritte auf dem Gebiete der künstlichen organischen Farbstoffe im Jahre 1915.* Fortschrittsbericht. (Chem. Ind. **39**. 228—37. Juni.) SCHÖNFELD.

Hermann Schelenz, *Terpentinöl- und Harzgewinnung in Polen.* Schilderung der polnischen Anlagen. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 249—53. 4/7. Cassel.) SCHÖNFELD.

J. Marcusson, *Normen für Erzeugnisse der Asphaltindustrie.* Vf. schlägt vor, für die wichtigsten Fabrikate der Asphaltindustrie einheitliche Normen für ganz Deutschland zu schaffen. (Petroleum **11**. 977—78. 5/7. Kgl. Materialprüfungsamt.) SCHÖNFELD.

P. Heermann, *Zur Frage des Zinnersatzes in der Seidenbeschwerung.* Vf. weist zunächst darauf hin, daß die zurzeit geübte Seidenbeschwerung das Sn nicht entbehren kann (vgl. Vf., Leipz. Monatsschr. f. Text.-Ind. **1916**. Heft 3, sowie Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **33**. 446; C. **1916**. I. 1284). Infolge der heute eingetretenen völligen Verschiebung der Verhältnisse wird es indes notwendig, nach Verff. zu suchen, durch die das Sn entweder völlig durch andere Stoffe ersetzt oder wenigstens noch viel weiter als bei dem heute gebräuchlichen Sn-Phosphat-Silicatverf. gestreckt wird. Es empfiehlt sich, alle die bisher bekannt gewordenen Verff., die das Sn ausschalten oder wirksam strecken und bei Auffindung der Sn-Beschwerung aufgegeben wurden, erneut zu prüfen und, wenn nötig, zu verbessern. (Chem.-Ztg. **40**. 689. 17/8.) RÜHLE.

C. Zenghelis, *Über die Zusammensetzung und den Gebrauch des griechischen Feuers.* Vf. führt, gestützt auf geschichtliche Forschungen, aus, daß das Geheimnis des griechischen Feuers in der Herst. von Explosivgemischen und Zündern mit Salpeter als Grundlage bestehe, und daß die treibende Kraft der durch den Explosivteil erzeugten Gase dazu diente, den anderen, zündenden Teil gegen den Feind zu schleudern. CALLINICUS hat also als der Erfinder des Pulvers u. der einfachsten Kanone zu gelten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 125—27. [31/1.].) DÜSTERB

W. Fahrion, *Die Gerbereichemie 1915.* Fortschrittsbericht. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 269—73. 18/7. 288—90. 25/7.) SCHÖNFELD.

W. Moeller, *Die pflanzlichen Gerbstoffkolloide. Eine Theorie ihrer Zusammensetzung und Wirkung auf kolloidchemischer Grundlage.* Der Zweck der Abhandlung ist, zu zeigen, daß eine Beschreibung der einzelnen Gerbstoffe ausschließlich auf rein chemischer Grundlage nicht deren wirklicher Beschaffenheit entspricht, und daß alle bisherigen Prüfungsverff. zum Zwecke des Nachweises oder der Best. der Wirkungswertes unzulänglich sind. Vf. betrachtet die Arbeiten der Reindarst. und konstitutionellen Unterss. der pflanzlichen Gerbstoffe vom Standpunkte der Peptisation (vgl. Vf., Collegium **1915**. 193; C. **1915**. II. 505) und gelangt in umfangreichen Darlegungen, die in einem Referate nicht wiedergegeben werden können, zu einer neuen Auffassung über die Zus. der Gerbstoffe. Danach enthalten alle pflanzlichen Gerbmittel zwei verschiedene Körper, eine l. krystallinische Verb. und ein unl. Gel, die bei der Auslaugung mit W. in Wechselwirkung treten. Je nach dem Mengenverhältnisse beider Körper (Peptisator und peptisierte Substanz) zeigen die wss. Auszüge verschieden starke kolloidchemische Eigenschaften. Der Peptisator ist derjenige Stoff, der als „Tannin“ oder „Gerbsäure“ aus zahlreichen Gerbmitteln gewonnen wird; die peptisierten Substanzen sind Polymerisationserzeugnisse der

Tannins; hierzu gehören sowohl Ellagsäure, als auch Catechin, bezw. deren Phlobaphene. Die Gerbstoffe der sogenannten Pyrogallolgruppe enthalten überwiegend den Tanninpeptisator und Ellagsäure oder deren Phlobaphen, die Gerbstoffe der Pyrocatechingruppe überwiegend Catechin oder dessen Polymeres. Beide Gruppen kommen in allen möglichen Mischungsverhältnissen in den verschiedenen Pflanzenarten vor. Der Peptisator spielt beim Gerbvorgang eine doppelte Rolle: Überführung der Suspension in eine kolloide Lsg. und Beförderung der peptisierten Teilchen an die Oberfläche der Hautfibrillen. Bei der Depeptisation findet auf den Fibrillen der Hautfaser eine Trennung des Peptisators von der peptisierten Substanz statt. Im Laufe der Unterss. wurde gefunden, daß die Veränderungen, die mit den Gerbstoffkolloiden nach der Aufnahme durch die Hautsubstanz vor sich gehen, lediglich auf kolloiden irreversiblen Zustandsänderungen beruhen, und dabei keine rein chemischen Umwandlungsvorgänge stattfinden. Das Verf. der alten Grubengerbung stellt einen sehr langsamen Peptisationsvorgang unmittelbar während der Gerbung dar. Das Verf. der Brühengerbung bildet die Grundlage einer sachgemäßen und gleichmäßigen Zuführung peptisierter Stoffe für die Hautfaser; durch Bewegung der Brühe kann diese Zuführung beschleunigt werden. Bei der Faßgerbung wird nicht nur eine beschleunigte Zuführung der peptisierten Stoffe zu den Hautfasern erreicht, sondern es werden auch die vorhandenen nicht peptisierten Stoffe während der ganzen Gerbdauer in tropfbarflüssigem Zustande erhalten und somit fortwährend neue Mengen peptisiert. (Collegium **1915**. 441—57. 1/12. 1915; **1916**. 1—16. 8/1. 43—50. 5/2. 81—92. 4/3. 125—27. 1/4. 175—80. 6/5. 227—35. 3/6. 266—69. 1/7. 311—17. 5/8. 1916. [17/11. 1915].) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8k. Nr. 294309 vom 13/5. 1915. [29/9. 1916].

(Die Priorität der norweg. Anm. vom 30/5. 1914 ist beansprucht.)

Henrik Janson Bull, Bergen, Norwegen, *Verfahren zur Herstellung eines Kupfer und Holzteer enthaltenden Imprägnierungsmittels für Fischnetze usw.* Es wird Kupferoxydhydrat, gegebenenfalls unmittelbar nach seiner Gewinnung aus Kupfersalzlsgg. und Alkali, mit Holzteer, bezw. bei Ggw. eines leichtflüchtigen Lösungsmittels, wie Solventnaphtha, umgesetzt.

Kl. 8m. Nr. 294184 vom 9/7. 1915. [15/9. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zum Färben von Haaren, Pelzwerk u. dgl.* Es werden Lsgg. der Triaminodiphenylamine, deren Homologen und Sulfosäuren verwendet, die man erhalten kann z. B. durch Kondensation von o-, m- oder p-Phenylen- und -Toluylendiaminen, bezw. deren Sulfosäuren mit den äquivalenten Mengen Chlordinitrobenzol und nachfolgende Reduktion. Das Färben geschieht durch Imprägnieren der Haare mit den genannten Verbb. u. folgende Oxydation durch den Luftsauerstoff oder durch Zusatz eines Oxydationsmittels, wie Wasserstoffsuperoxyd.

Kl. 10c. Nr. 294142 vom 9/4. 1915. [14/9. 1916].

Leo Ubbelohde, Karlsruhe i. B., *Verfahren zur Verarbeitung der Rückstände der Torffasergewinnung auf Brennstoffbrikette.* Die bei der nassen Aufbereitung des Torfs von den Fasern getrennten Anteile, einerseits vertorfte Pflanzenteile,

andererseits Schlamm, werden miteinander vermischt, zusammen entwässert und brikettiert.

Kl. 12a. Nr. 294083 vom 13/4. 1915. [13/9. 1916].

Albert Redlich, Wien, *Verfahren und Vorrichtungen zum Anwärmen und Verdampfen von Flüssigkeiten in durch Fliehkraft bewirkten dünnen Schichten.* Es wird die Fl. auf dampfbeheizte Hohlkörper aufgebracht, bezw. aufgespritzt und in dünner Schicht über sie weggezogen, wobei auch das Kondenswasser in den geschlossenen Heizkörpern in dünner Schicht ausgebreitet u. rasch an ihrer Umfläche ausgeschleudert wird.

Kl. 12i. Nr. 294267 vom 12/9. 1913. [25/9. 1916].

E. Wedekind, Straßburg i. Els., und **Julius Pintsch Akt.-Ges.**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Siliciden des Wolframs, Molybdäns, Zirkoniums und anderer schwer schmelzbarer Metalle.* Die in Betracht kommenden Elemente vereinigen sich schon bei Tempp., welche ganz wesentlich unterhalb ihres F. liegen. Mischt man *Molybdän* und *Silicium* in der amorphen Modifikation in Gewichtsmengen, welche ihrem Atomgewicht entsprechen, zusammen u. erhitzt das Gemenge innerhalb eines geeigneten evakuierten Rohres auf 1100—1200°, so vereinigen sich die beiden Elementarstoffe direkt, trotzdem der F. des Molydäns bei 2100°, jene des Siliciums bei 1900° liegt. Das *Molybdänsilicid*, $MoSi$, zeichnet sich durch überaus große Beständigkeit gegenüber SS. u. anderen chemischen Reagenzien aus. Auch das bekannte Silicid $MoSi_2$ läßt sich auf diesem Wege leicht gewinnen.

Kl. 12m. Nr. 294274 vom 30/12. 1914. [28/9. 1916].

(Die Priorität der amerikan. Anm. vom 12/2. 1914 ist beansprucht.)

Gulf Refining Company, Pittsburg, Penns., V. St. A., *Verfahren zur Wiedergewinnung von Aluminiumchlorid aus ölhaltigen Rückständen.* Die vom Öl befreiten Rückstände werden bis zur Verkohlung erhitzt und mit Chlor oder chlorhaltigen Gasen, wie Salzsäure, in Berührung gebracht. Es handelt sich um Rückstände von der Behandlung des Rohpetroleums oder der Schmieröle mit Aluminiumchlorid.

Kl. 12p. Nr. 294085 vom 14/1. 1914. [13/9. 1916].

David Maron, Genf, *Verfahren zur Darstellung von eine Äthylaminogruppe enthaltenden Benzimidazolen.* Bei der Reduktion der Nitrophenyläthylacidylamine entstehen die freien Aminophenyläthylaminbasen. Acidyliert man dann die Aminogruppen u. nitriert die acidylierten Prodd., so erhält man Nitroverbb., deren Nitrogruppe in o-Stellung zur aromatisch gebundenen Acidylaminogruppe steht, und die unmittelbar oder nach vorheriger Reduktion nach den üblichen Methoden in die zugehörigen Benzimidazole übergeführt werden können. Diese bilden wertvolle Arzneimittel, da sie stark blutdrucksteigernde Wrkg. besitzen. — Das aus *p-Nitrophenäthylacetylamin* durch Reduktion mit Eisen u. Essigsäure dargestellte *p-Aminophenäthylacetylamin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, krystallisiert aus Bzl.; F. 6 bis 63°; sll. in W. und h. A., weniger l. in Bzl. Die durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Lsg. oder Suspension in Bzl. dargestellte Acetylverb. schm. b 190—192°; ll. in h. W., A. und SS., wl. in k. W. Die Acetylverb. gibt mit Sa peterschwefelsäure die Nitroverb. $C_6H_3(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)^1(NO_2)^3(NH \cdot CO \cdot CH_3$ gelbe Krystalle (aus Bzl.), F. 149—150°, in h. W. und in A, ll., in k. W. und Bzl. wl. Diese Nitroverb. liefert bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure die entsprechende Amin (F. 168—169°, sll. in SS. u. W., ll. in A., l. in Bzl.), aus dem mit Eg. und konz. Salzsäure das Chlorhydrat des *5-Äthylamino-2-methylbenzimi*

azols, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C \cdot CH_3$, F. 299—300°, ll. in W., schwerer l. in h. A. und ziemlich wl. in Bzl. — In analoger Weise erhält man aus 4-Formylamino-3-nitrophenylacetylamin das *5-Aminoäthylbenzimidazol*. — Das p-Nitrobenzoylderivat von *4-Aminophenyl-N-acetyläthylamin* schm. bei 281°; es ist wl. in Eg., A., Bzl. und W. Es liefert mit 90%ig. Salpetersäure bei 0° die Verb. $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH)^4C_6H_3(NO_2)^3(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)^1$ vom F. 243—244°, wl. in A. und W., l. in Eg. Durch Eisen und Essigsäure werden beide Nitrogruppen zu Aminogruppen reduziert; die entstandene Base schm. bei 225°, ist in SS. ll. und liefert diazotiert und mit β-Naphthol gekuppelt einen orangefarbenen Farbstoff. Beim Kochen der Base mit Eg. entsteht *2,4'-Aminophenyl-5-äthylaminoacetylbenzimidazol*, F. 310—311°, l. in SS., unl. in W. und organ. Lösungsmitteln, diazotierbar; liefert beim Kochen mit starker Salzsäure das Chlorhydrat des *2,4'-Aminophenyl-5-äthylaminobenzimidazols*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, in W. ll., swl. in A. mit starker violetter Fluorescenz; die Base schm. bei 325° noch nicht.

Kl. 12p. Nr. 294159 vom 23/7. 1914. [18/9. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 287804; früheres Zus.-Pat. 288865; C. 1916. I. 40.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Aminoderivaten der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure und ihrer Substitutionsprodukte*. Man erhält 2-Phenylchinolin-4-carbonsäuren, welche eine Aminogruppe im Benzolkern des Chinolins enthalten, wenn man Monoacidylverbb. von Phenylendiaminen, deren Homologen oder Substitutionsprodd. mit Benzaldehyd, dessen Homologen oder Substitutionsprodd. und Brenztraubensäure kondensiert und die so erhaltenen N-Acidylverbb. verseift. — Aus *p-Aminoacetanilid*, *Benzaldehyd* und *Brenztraubensäure* erhält man *2-Phenyl-6-acetylaminochinolin-4-carbonsäure*, aus der durch Verseifung mit Natronlauge *2-Phenyl-6-aminochinolin-4-carbonsäure*, F. 255°, entsteht. — Die aus *3-Aminoacetanilid*, Benzaldehyd und Brenztraubensäure dargestellte *2-Phenyl-7-acetylaminochinolin-4-carbonsäure*, F. 280—285°, gibt bei der Verseifung *2-Phenyl-7-aminochinolin-4-carbonsäure*, Zers.-Punkt 281°. — Die aus p-Aminoacetanilid, *p-Tolylaldehyd* und Brenztraubensäure dargestellte *2-p-Tolyl-6-acetylaminochinolin-4-carbonsäure* liefert bei der Verseifung *2-p-Tolyl-6-aminochinolin-4-carbonsäure*, F. 292°; die Lsg. in wss. Aceton fluoresciert grün. — Aus p-Aminoacetanilid, Anisaldehyd u. Brenztraubensäure entsteht *2,4'-Methoxyphenyl-6-acetylaminochinolin-4-carbonsäure*, die bei der Verseifung *2,4-Methoxyphenyl-6-aminochinolin-4-carbonsäure* (beginnt sich bei 305° zu zers.) liefert. — *5-Amino-2-acetamino-1-methoxybenzol*, gewonnen durch Reduktion von *5-Nitro-2-acetamino-1-methoxybenzol*, F. 72°, in A., Essigester, Aceton ll., in Ä. wl., gibt mit Benzaldehyd u. Brenztraubensäure eine Acetylverb., die bei der Verseifung *2-Phenyl-5-methoxy-6-aminochinolin-4-carbonsäure* (Zers. bei 233°) liefert.

Kl. 12r. Nr. 294107 vom 1/2. 1916. [12/9. 1916].

F. H. Meyer, Hannover-Hainholz, *Verfahren zur Herstellung eines springharten, hellfarbigen Cumaronharzes*, dadurch gekennzeichnet, daß die mit S. polymerisierte *Solventnaphtha* mit einem geringen Überschuß der Carbonate der Alkalien oder Erdalkalien oder Gemischen derselben in trockener Pulverform so lange kräftig durchgerührt wird, bis die SS. vollständig neutralisiert sind, und daß dann die durch Absitzenlassen, Filtrieren oder Zentrifugieren geklärte Fl. durch Dest. von ihren flüchtigen Bestandteilen befreit wird.

Kl. 15i. Nr. 294237 vom 20/11. 1915. [19/9. 1916].

Deutsche Mertensgesellschaft G. m. b. H., Freiburg i. Br., *Druckform aus Eisen, Zink, Aluminium oder einer diese Metalle enthaltenden Legierung für Ätzzwecke.* Es wird die Oberfläche der Druckform zuerst durch Verstählung gehärtet und dann durch Verkupferung gegen Luft und Feuchtigkeit haltbar u. für gleichmäßiges Ätzen geeignet gemacht.

Kl. 21c. Nr. 294182 vom 30/4. 1914. [14/9. 1916].

Alex. Ettinger, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von porösen, mit hoch isolierenden Stoffen getränkten Isolatoren aller Art.* Die isolierenden Stoffe werden durch offene Stellen einer auf dem porösen Körper befindlichen Glasurschicht eingeführt. Als isolierende Materialien kommen in Frage KW-stoffe Harze, Lacke usw.

Kl. 23a. Nr. 294136 vom 5/6. 1913. [14/9. 1916].

Gustav Weiss, Hilchenbach i. Westf., *Verfahren zur Geruchsverbesserung von Fischölen, insbesondere Tranen u. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß diese Prodd. vor dem bekannten Dämpfen mit basischen Stoffen, insbesondere den Oxyden oder Hydroxyden der Alkalien, Erdalkalien oder anderer Metalle, ohne Anwendung eines Überdruckes auf höhere Temp. (ungefähr 200°) erhitzt werden.

Kl. 23b. Nr. 294188 vom 20/9. 1914. [18/9. 1916].

(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 1/10. 1913 ist beansprucht.)

Philipp Porges, Wien, **Richard Neumann** und **Leo Steinschneider**, Brünn, *Vorrichtung zur Destillation von Petroleum-, Teerölen u. dgl. unter hohem Vakuum* mit einem Empfangsraum für das Destillat, in welchem abwechselnd Vakuum- und Atmosphärendruck herrcht, dadurch gekennzeichnet, daß das Destillat, ohne gepumpt zu werden, durch Ein- u. Auslaßventile des Empfangsraumes fließt, welche unabhängig vom Gang der Dest. durch eine mechanische Steuerung regelmäßig betätigt werden.

Kl. 26d. Nr. 294130 vom 25/2. 1916. [14/9. 1916].

Karl Burkheiser, Dortmund, *Verfahren zur Zurückführung des mit den Kondensaten ausgefallenen Ammoniaks in den Gasstrom* bei der Gewinnung von Nebenprodd. aus Kohlendestillationsgasen und ähnlichen Verf., dadurch gekennzeichnet, daß man die Kondensate durch Destillieren u. darauffolgende Kühlung verdichtet und dieses verdichtete W. mit den Gasen in Berührung bringt.

Kl. 39b. Nr. 294072 vom 30/10. 1913. [11/9. 1916].

Rheinhold & Co., Vereinigte Norddeutsche und Dessauer Kieselgur-Gesellschaft, Hannover, *Verfahren zur Herstellung von Korkformstücken aus Korkklein unter Verwendung von Hitze*, dadurch gekennzeichnet, daß das Korkformstück oder die einzelnen auf Korkformstücke zu verarbeitenden Korkstückchen mit einem feuerfesten Anstrich oder Überzug versehen und erhitzt werden.

Kl. 40a. Nr. 294119 vom 20/5. 1914. 12/9. 1916].

Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, G. m. b. H., Berlin, *Verarbeitung von Erzen in einem zweiteiligen Verfahren*, bei dem zunächst in einem App. durch Einschmelzen der Erze die Entfernung der Gangart bewirkt wird, worauf die Weiterverarbeitung in einem zweiten Ofen erfolgt. Die erste Phase des Verf. findet in einem elektrischen Ofen unter Luftabschluß oder in reduzierender Atmosphäre statt, worauf das Material unter Zurückhaltung der Schlacke in einen

gewöhnlichen metallurgischen Ofen, Flammofen oder Konverter, übergeführt und dort dem zweiten Teil der Behandlung in der üblichen Weise unterworfen wird.

Kl. 40a. Nr. 294160 vom 29/7. 1914. [15/9. 1916].

New Metals-Process Company, Chicago, V. St. A., *Verfahren zur Verhüttung von Erzen.* Es werden die Erzstücke in einer Reduzierkammer in verhältnismäßig flacher Schicht und mit dem Mehrfachen ihres Volumens an festem, kohlenstoffhaltigem Brennstoff behandelt, der die einzelnen Erzstücke voneinander isoliert. Unter der Wrkg. von hinreichender Luftmenge entsteht eine reduzierende Atmosphäre bei einer das Metall schmelzenden und zu Kugeln formenden Temp., ohne daß ein allgemeines Schmelzen der schlackenbildenden Bestandteile stattfindet, während die Metalle und die erdigen Bestandteile gewonnen, der abgestochene Brennstoff und die an ihm anhängenden kleinen Metallteilchen aber wiederholt mit frischen Erzmassen und genügendem frischen Brennmaterial in die Reduzierkammer eingeführt werden.

Kl. 48c. Nr. 294202 vom 7/5. 1912. [15/9. 1916].

Vereinigte Chemische Fabriken Landau, Kreidl, Heller & Co., Wien, *Verfahren zur Herstellung weißer Emaillen unter Verwendung von Metallverbindungen in hydratischer Form als Trübungsmittel.* Für die alkalihaltigen Zirkonverbb. in wasserhaltiger Form ist der günstigste Alkaligehalt mit 2—7% ermittelt worden. Bei dem geringeren Alkaligehalt müssen größere Mengen W. gebunden erhalten werden als bei dem größeren Alkaligehalt.

Kl. 55b. Nr. 294066 vom 23/6. 1915. [11/9. 1916].

(Die Priorität der norwegischen Anm. vom 30/3. 1915 ist beansprucht.)

Jacob Otto Lundberg, Flateby, Norwegen, *Verfahren zum Eindampfen der Ablaugen der Zellstoffabrikation oder anderer Flüssigkeiten, bei deren Eindampfen übelriechende oder schädliche Gase in mehrstufigen Verdampfern erzeugt werden.* Diejenigen Verdampfstufen, die Dampf für Zwecke außerhalb der Verdampfstelle liefern sollen, werden nicht mit der zu konzentrierenden Lauge, sondern mit Kondenswasser einer anderen Stufe gespeist, das nicht aus übelriechendem oder schädlichem Dampf entstanden ist.

Kl. 57b. Nr. 294201 vom 8/2. 1913. [19/9. 1916].

Anton Ritschard und **Heinrich Renck**, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von durchsichtigem Lichtpausleinen*, darin bestehend, daß mit Stärke, Leim, Gelatine o. dgl. appretiertes Rohleinen auf einer Seite mit Ölfirnis behandelt und nach dem Trocknen des Firnisses auf der anderen Seite mit einer gelatinehaltigen Lichtpausmasse überzogen wird.

Kl. 76b. Nr. 294079 vom 3/2. 1915. [11/9. 1916].

Leykam-Josefsthal Act.-Ges. für Papier- und Druckindustrie, Wien, *Verfahren zur Herstellung eines Vließes aus zerfasertem Zellstoff, insbesondere einer Zellstoffwatte.* Es wird der trocken zerfaserte Stoff durch einen Luftstrom gegen Schlägerwellen geblasen, von den Schlägern geöffnet und gereinigt, vom Luftstrome in aufsteigender Richtung durch das Gehäuse des Öffners gegen bewegte Sieblächen geführt und durch Saugwirkung verdichtet.

Kl. 80b. Nr. 294044 vom 26/2. 1915. [11/9. 1916].

Olaf Knoph, Christiania, *Verfahren, Zementfußböden durch Aufbringen von körnigem oder pulverigem Eisen zu verbessern*, dadurch gekennzeichnet, daß man das

körnige oder pulverige Eisen, bevor es mit dem Zement in Berührung kommt, anrosten läßt, worauf das Pulver für sich oder mit Zement gemischt auf den Zementestrich aufgebracht und durch Einreiben o. dgl. mit diesem verbunden wird.

Kl. 80b. Nr. 294050 vom 13/2. 1916. [11/9. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 293871; C. **1916**. II. 625.)

Wilhelm Reiner, Berlin-Tempelhof, *Verfahren der Herstellung von Lederbitumen.* Es werden Lederfasern mit flüssigen asphaltischen Stoffen getränkt und mit natürlichem oder chemisch gefälltem Ledermehl und mit Bitumen vermengt u. verbunden. Soll ein gegen höhere Temp. widerstandsfähiges Material hergestellt werden, so wird das chemisch gefällte Leder nach der Fällung als wss. Brei mit einer wss. Mischung von Ton und Bitumen innig vermengt und mit den Lederfasern verarbeitet, welche entweder mit den flüssigen aliphatischen Stoffen oder ebenfalls mit dieser wss. Tonbitumenmischung getränkt wurden.

Kl. 80b. Nr. 294069 vom 28/3. 1914. [11/9. 1916].
(Die Priorität der österr. Anm. vom 9/4. 1913 ist beansprucht.)

Egon König, Graz, *Verfahren zur Herstellung von farbigen Zierplatten aus Magnesia-Chlormagnesiumzement* unter Verwendung einer Grundplatte aus Glas oder dergleichen und eines auf diese Platte aufgesetzten Gießrahmens. Nach dem Abbinden des Zementes wird das Gußstück samt dem Rahmen und der Grundplatte in ein Wasserbad gebracht, worauf die Zierfläche der Platte mit einer Lsg. eines Metallsalzes bestrichen wird, und bei Reliefplatten gegebenenfalls die Vertiefungen des Reliefs mit einer Grundfarbe bestrichen werden, die mit einer fixierenden Lsg., beispielsweise mit einer Chromleimlsg., versetzt ist.

Kl. 80b. Nr. 294162 vom 17/8. 1915. [14/9. 1916].

Wilhelm Reiner, Berlin-Tempelhof, *Straßenbelag aus Ton und Bitumen, der auch ohne Unterbettung verwendbar ist*, gekennzeichnet durch einen Zusatz von fein verteiltem Torf.

Kl. 85a. Nr. 294098 vom 5/11. 1913. [16/9. 1916].

Stadtgemeinde Breslau und **Walther Wagenknecht**, Breslau, *Verfahren zum Reinigen von natürlich vorkommenden Wässern, die das Eisen organisch gebunden enthalten*, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit natürlich vorkommenden Wässern, die das Eisen in leicht ausscheidbarer Form enthalten, gemischt werden, und das Gemisch vor dem Rieseln kontinuierlich mit Kalkwasser in der Menge versetzt wird, daß nach Passieren des Rieslers das Wasser frei von Eisen ist und keinen freien Ätzkelk enthält.

Kl. 85c. Nr. 294095 vom 9/6. 1915. [13/9. 1916].

Friedrich Schimrigk, Hamburg, *Verfahren und Vorrichtung zum Entgasen und Absenken von Schwimmschichten in Absitz- und Faulbecken*, dadurch gekennzeichnet, daß der Schlamm bis über die Oberfläche der Schwimmschicht hinaus hochgehoben und dann durch die Luft in das Absitzbecken zurückbefördert wird. Hierbei wird der Schlamm von den eingeschlossenen Fäulnisgasen befreit u. sein spezifisches Gewicht entsprechend erhöht, so daß er nach dem Zurückfallen in das Absitzbecken zu Boden sinkt.

Schluß der Redaktion: den 2. Oktober 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band II. Nr. 18/19. 1. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Robert Kremann, *Chemische Dynamik und Kinetik.* (Vgl. C. **1915**. II. 817.) Bericht der Veröffentlichungen im I. Halbjahr 1915 über homogenes Gleichgewicht in fl. und gasförmigen Systemen, heterogenes Gleichgewicht in kondensierten Systemen, heterogene Gleichgewichte unter Berücksichtigung der Gasphase, Dissoziationsspannung, Gaslöslichkeit, Kinetik. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **12**. 1—13. 15/5.) PFLÜCKE.

Karl Lichtenecker, *Mechanik und Akustik.* Fortschrittsbericht vom 1. Januar bis 31. Dezember 1915. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **12**. 45 u. 58. 15/8.) PFLÜCKE.

Max Trautz, *Das Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit und der Gleichgewichte in Gasen. Bestätigung der Additivität von* $(C_v - {}^3/_2 R)$. *Neue Bestimmung der Integrationskonstanten und der Moleküldurchmesser.* (Vgl. S. 296.) Ausgehend von den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik, dem Gasgesetz $pv = nRT$, der klassischen Gastheorie u. neu einführend das Gesetz der Additivität der inneren Atomwärmen $C_v - {}^3/_2 R$, den Stoßdauersatz und eine einfache Berechnung der intramolekularen Stoßzahl berechnet Vf. die Integrationskonstante aller Gasgleichgewichte u. Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Berechnung konnte an den Gleichgewichten, deren Integrationskonstanten in der vorhergehenden Abhandlung enthalten sind, ($H_2 + Cl_2 = 2HCl$; $H_2 + Br_2 = 2HBr$; $H_2 + J_2 = 2HJ$; $N_2 + O_2 = 2NO$; $CO + H_2O = CO_2 + H_2$) bestätigt werden, indem aus den letzteren nach einer einfachen Proportionalitätsgleichung die Moleküldurchmesser der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe im Einklang mit der Erfahrung berechnet wurde. Noch besser ließ sie sich an allen bisher gemessenen Gasreaktionsgeschwindigkeiten ($2HJ \longrightarrow$; $H_2 + J_2 \longrightarrow$; $2NO \longrightarrow$; $N_2 + O_2 \longrightarrow$; $NJ + O_2 \longrightarrow$; $2H_2O \longrightarrow$) bestätigen durch die gangfreie Konstanz der Konstante $\varkappa$, sowie der Aktivierungswärme q_o und durch Berechnung von Moleküldurchmessern der an der Rk. beteiligten Stoffe im Einklang mit den aus den Gleichgewichten berechneten und den anderweitig bekannten Moleküldurchmessern. Die Größe der Aktivierungswärme konnte für die Rk. $2NO + O_2$ auf Grund der von LUNGE und BERL angegebenen Geschwindigkeitskonstante für $T = 293$ und der Molekülgröße der reagierenden Stoffe vorausgesagt werden. Die Lehre von den chemischen Gleichgewichten und Reaktionsgeschwindigkeiten bedarf nun im wesentlichen nur noch der Kenntnis der beiden Stoffkonstanten: Aktivierungswärme und Moleküldurchmesser. (Ztschr. f. anorg. Ch. **96**. 1—28. 27/6. [15/4.] Heidelberg. Physik.-chem. Abt. d. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

E. B. R. Prideaux, *Über die Verwendung von teilweise neutralisierten Säuregemischen zur Wasserstoffioneneinstellung.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **91**. 535; C. **1915**. II. 1093.) Die Unvollkommenheiten der bisher vorgeschlagenen

Vergleichsgemische fallen fort bei Verwendung eines Gemisches von *Phosphor-*, *Essig-* und *Borsäure* von bestimmter Zus. Aus den Ergebnissen der elektrometrischen und colorimetrischen Best. der p_H-Werte erhält man eine Neutralisationskurve, deren ganzer mittlerer Teil sich durch eine lineare Formel ausdrücken läßt. Die Anwendbarkeit der Neutralisationskurve erstreckt sich auf das ganze Gebiet von $p_H = 2$ bis etwa 12, wenn graphische Methoden zu Hilfe genommen werden. Insbesondere ist das Gebiet von $p_H = 7{,}5$—$8{,}3$, das zur Best. der *H'-Ionenkonzentration* des *Meerwassers* erforderlich ist, mit der gleichen Genauigkeit reproduzierbar wie jeder andere Teil der Kurve. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **92**. 463—68. 1/8. [26/4.].) BUGGE.

Albert Colson, *Darlegung des rationellen Charakters der neuen Löslichkeitsformeln.* Vf. hat gezeigt (vgl. S. 214), daß in gewissen Fällen die Löslichkeit C mit der Sättigungswärme L bei T^0 durch die Gleichung $C = C_o e^{L/K}$ verknüpft ist. Bedeutet V_1 das Volumen des Lösungsmittels, das ein Salzmolekül bei T^0 unter dem entsprechenden osmotischen Druck p zu lösen vermag, und ε die Kontraktion zwischen dem Endzustand (gesättigte Lsg.) und Anfangszustand (Wasser-Salz), so ist $L \cdot d\,T = A \cdot T(V_1 + \varepsilon)\,dp$. Die Grundsätze der Thermodynamik, die bisher nur auf monovariante Systeme angewandt worden sind, haben auch bei Lsgg., welche bivariante Systeme darstellen, Geltung. Die Leistung einer vom osmotischen Druck betriebenen Maschine ist die einer CARNOTschen Maschine. Die Bedeutung der oben angeführten Formel für die Analogie zwischen gesättigten Lsgg. und Schmelzen wird hervorgehoben. Ist ϱ die „Gleichgewichtswärme", d. h. die Lösungswärme eines festen Moleküls in einer fast gesättigten Lsg., so erhält man die Gleichung: $\varrho \times d\,T = A \times T(V_1' + \varepsilon) \times d(p - p_o)$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 57—59. [17/7.].) BUGGE.

Earl of Berkeley und **E. G. J. Hartley**, *Weitere Bestimmungen direkter osmotischer Drucke.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **82**. 271; C. **1909**. II. 93.) Frühere mit etwas verunreinigtem *Rohrzucker* ausgeführte Messungen wurden mit reinstem Material wiederholt. Bestimmt wurden: der osmotische Gleichgewichtsdruck, der dynamische osmotische Druck, die „Wasserzahl" (die Menge W., welche durch die Membran in einer Sekunde geht, wenn bei Ggw. von W. auf beiden Seiten der Membran ein Druck von einer Atmosphäre von außen wirkt) und der „Lösungsfehler" („solution leak", die Menge gel. Substanz, die in der Zeiteinheit durch die Membran geht). Der Vers., einen Zusammenhang zwischen dem Lösungsfehler und der Wasserzahl aufzufinden und so eine Korrektion des Lösungsfehlers zu ermöglichen, gelang nicht. Ferner wurde der osmotische Gleichgewichtsdruck von Lsgg. von *α-Methylglucosid*, *Isodulcit* und *α-Tetramethylferrocyanid*, sowie von *Calcium-*, *Magnesium-*, *Natriumferrocyanid*, *Calcium-* und *Kaliumferricyanid* gemessen. Beim *α*-Tetramethylferrocyanid ergibt der Vergleich des erhaltenen Wertes mit dem aus dem BOYLEschen Gesetz berechneten osmotischen Druck, daß das Salz in Lsg. nicht assoziiert ist. Beim Magnesiumferrocyanid scheint ein Teil der Moleküle assoziiert zu sein; bei den anderen untersuchten ionisierten Substanzen findet sich keine Andeutung für eine Assoziation. Die Ergänzung früherer Verss. über die Assoziation von Substanzen in Lsgg. führte noch zu dem Ergebnis, daß im allgemeinen alle Salze, bei denen Assoziation festgestellt wurde, eine zweiwertige Base u. ein zweiwertiges Säureradikal enthalten (Ausnahme: *Magnesiumcamphorat*). *α-* und *β-Tetramethylferrocyanid* geben normale Mol.-Geww.; dies macht es wahrscheinlich, daß auch *Kaliumferrocyanid* nicht assoziiert ist. — In einem Anhang der vorliegenden Arbeit wird eine rasche und zuverlässige Methode zur Best. von Mol.-Geww. oder, wenn diese bekannt sind, von geringen

osmotischen Drucken beschrieben. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **92**. 477 bis 492. 1/8. [18/5.].) BUGGE.

E. W. Hobbs, *Über die Änderung des Widerstandes eines durch Zerstäubung erhaltenen Films nach der Abscheidung.* Verfasserin untersuchte die Änderung des Widerstandes von dünnen, durch Kathodenzerstäubung erzeugten Metallschichten (*Palladium* und *Platin*), wenn die Films nach ihrer Niederschlagung im Vakuum gehalten wurden. In allen Fällen zeigte der „alternde" Film stets eine Abnahme des Widerstandes, einerlei, ob die Abscheidung in Luft oder in Wasserstoff erfolgte. Eine nachfolgende Zunahme des Widerstandes, wie sie KOHLSCHÜTTER und NOLL beobachtet haben (Ztschr. f. Elektrochem. **18**. 419; C. **1912**. II. 229), konnte in keinem Falle festgestellt werden. Bei Zulassung von Gas in das Versuchsgefäß ergab sich eine Zunahme des Widerstandes, die ziemlich lange fortdauert. Wahrscheinlich hängt diese Erscheinung mit der Sorption des Gases durch den Metallniederschlag zusammen. (Philos. Magazine [6] **32**. 141—53. Juli. [20/4.] Bristol.) BUGGE.

Paule Collet, *Über das Verhalten der als Detektoren verwendeten Galenite.* Verfasserin untersuchte die Eigenschaften von natürlichem und von künstlich sensibilisiertem *Bleiglanz* in Hinsicht auf sein Verhalten als *Detektor*. Zur Unters. kam Bleiglanz mit Pt- und mit Messingspitze. Die Natur des Metalls erwies sich als unwesentlich für die erhaltenen Ergebnisse; der Druck der Spitze auf den Krystall ist gleichfalls ohne Belang. Die Empfindlichkeit eines Punktes des Krystalls kann durch eine Gleichgewichtsstörung, welche eine zu starke Welle hervorruft, vernichtet werden; umgekehrt können schwache und anhaltende Wellen die Krystallteilchen derart richten, daß der Punkt wieder empfindlich wird. Auf weitere Einzelheiten der Arbeit kann im Referat wegen ihres vorwiegend physikalischen Interesses nicht eingegangen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 90—92. 24/7.) BUGGE.

K. Arndt, *Anorganische Elektrochemie.* (Vgl. auch C. **1915**. I. 1192.) Fortschrittsbericht vom 1. Januar bis 31. Dezember 1915 nach folgender Einteilung: Leitfähigkeit und Überführungszahl, elektromotorische Kräfte, Einzelpotentiale, Passivität, Coulometer, Zersetzungsspannungen, Überspannung, Metallabscheidung, elektrolytische Gewinnung nichtmetallischer Körper, Elektrolyse mit Wechselstrom, Entladungen in Gasen. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **12**. 59 bis 75. 15/8.) PFLÜCKE.

Max B. Weinstein, *Über die innere Reibung der Gase. II. Der zweite Reibungskoeffizient, die Gustav Kirchhoffschen thermodynamisch-hydrodynamischen Gleichungen, die Maxwellschen Gleichungen.* (Vgl. S. 632.) Der zweite Reibungskoeffizient wird in der üblichen Theorie gleich $^1/_3$ des ersten gesetzt. Vf. weist auf thermodynamischer Grundlage nach, daß diese Beziehung nicht zulässig ist, auch nicht als Näherungsgleichung. Er leitet zwischen den beiden Reibungskoeffizienten eine Beziehung ab, in die das Verhältnis der spezifischen Wärmen und die Temp.-Leitfähigkeit eingeht. Auch die MAXWELLsche Gastheorie läßt nach den Ausführungen des Vfs. einen zweiten, von diesen Größen abhängigen Reibungskoeffizienten zu. Allerdings ist die Form dieser Abhängigkeit eine andere. Das POISEUILLEsche Problem wird besprochen, und es wird der MAXWELLschen Theorie eine besondere Darst. u. Deutung für die Druckkomponenten abgewonnen. (Ann. der Physik [4] **50**. 796—814. 17/8. [1/7.].) BYK.

Philip Blackman, *Ein einfaches Verfahren der Dampfdichtebestimmung.* Teil XII. Bei Best. der DD. von Stoffen, die dunkelgefärbte Dämpfe geben,

können die früher erwähnten Schwierigkeiten (Chem. News **100**. 13; C. **1909**. II. 1620) noch leichter als bei dem dort angegebenen App. überwunden werden, wenn sich das Manometer nicht innerhalb, sondern außerhalb des Entwicklungsgefäßes befindet. Ein Stück weiten Glasrohres, das zum Entwickeln der Dämpfe dient, wird an einem Ende capillar ausgezogen und die Capillare zugeschmolzen. Die Länge des ganzen App. muß dem zum Erhitzen dienenden App. angemessen sein. In die Capillare führt man einen Hg-Faden etwa 2—3 cm vom Entwicklungsgefäß ein und mißt bei wagerechter Lage des App. die Entfernung a vom Ende des Hg-Fadens bis zum Ende der Capillare. Dann führt man in das Entwicklungsgefäß den zu prüfenden, in einem kleinen Gläschen ausgewogenen Körper ein, schmilzt das Gefäß zu, mißt nach dem Abkühlen die Entfernung a, erhitzt den App. in wagerechter Lage auf die erforderliche Temp. u. mißt die Entfernung a. Die zur Berechnung der DD. dienende Formel wird gegeben. Wird der App. in lotrechter Lage erhitzt, so übt der Hg-Faden einen Druck auf die im Manometer befindliche Luft aus, der mittels einer besonderen Formel in Rechnung gezogen wird. Durch einige Abbildungen wird die Einrichtung u. Handhabung des App. erläutert. Die Capillare kann auch um 180° zurückgebogen werden, so daß sie dem Entwicklungsgefäß entlang verläuft. Dieses kann dann in längerer Ausführung u. damit öfters als sonst verwendet werden, besonders gut in lotrechter Lage. Die Ergebnisse der mit diesem App. ausgeführten Beistt. der DD. von CH_3J, C_2H_5J, C_2H_5Br, $CH_3 \cdot OH$, $C_2H_5 \cdot OH$, $(C_2H_5)_2O$, $CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, $(CH_3)_2 \cdot CO$, CH_3CN, CCl_4, C_6H_6, $CHCl_3$, C_5H_5N, $C_5H_{11} \cdot OH$, $(CH_3 \cdot CO)_2O$, $C_3H_5 \cdot OH$, CH_3COCl werden gegeben. — Teil XIII. Wie früher (l. c.) bereits erwähnt wurde, kann der App. auch vorteilhaft zur schnellen und genauen Best. der Menge der Bestandteile binärer Gemische verwendet werden, wenn die DD. beider Bestandteile bekannt sind. Die dabei zu verwendende Formel wird gegeben; die Ergebnisse der Unters. von 38 solcher Gemische sind in einer Tabelle zusammengefaßt. (Chem. News **113**. 74—76. 18/2. 109—10. 10/3. 125—27. 17/3.) RÜHLE.

M. Blaschke, *Die Fortschritte der Photochemie.* (Vgl. auch C. **1915**. II. 819. Bericht über die Veröffentlichungen vom 1. Januar bis Ende Dezember 1915 über Kinetik und Temperaturkoeffizient photochemischer Rkk., Lichtempfindlichkeit, Refraktions-, Reflexions-, Dispersions- und ähnliche Erscheinungen, Unterss. über Absorption, physikalische u. chemische Wrkgg. des Lichtes, Einfluß des Lichtes auf kolloide Systeme, Phosphorescenz, Fluorescenz, Luminescenz, Wrkk. des Sonnenlichtes und ultravioletter Strahlen, lichtelektrische Erscheinungen, die chemischen Wrkgg. der durchdringenden Radiumstrahlung, Kanalstrahlen, Kathodenstrahlen, Röntgenstrahlen, Phototropie, physiologische Wrkgg. des Lichtes, über Farben, Lichtechtheit von Färbungen und über einige Verf. und App., welche auf Lichtwirkungen beruhen. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **12**. 15—30. 15/5. 77—89. 15/8.) PFLÜCKE.

M. Padoa und **A. Zazzaroni**, *Temperaturkoeffizienten phototropischer Umwandlungen bei monochromatischem Licht.* (II Mitteilung.) In der I. Mitteilung (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **24** I. 828; C. **1915**. II. 577) haben die Vff. gezeigt, daß sich bei Erhöhung der Temp. der Färbungsprozeß einer phototropischen Substanz an Licht um so mehr beschleunigt, je größer die Wellenlänge des einwirkenden Lichtes ist. Dies wurde jetzt an anderen phototropischen Verbb. bestätigt.

Benzaldehydphenylhydrazon. Es wurden bei verschiedenen Tempp. die Zeiten gemessen, die notwendig waren, um eine Probe bis zu einer mittleren Vergleichsfärbung umzuwandeln. Die Temperaturkoeffizienten waren im Vergleich mit den früher (PADOA, MINGANTI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 505; C. **1914**

I. 604) für weißes Licht festgestellten Wert von 1,066 für blaues Licht 1,08, für violettes Licht 1,04. Grünes Licht zeigte keine bemerkbare Einw. — *Benzil-o-tolylosazon.* Weißes Licht: 1,05, blaues Licht: 1,12. — *Triphenylfulgid.* Blaues Licht: 1,29, grünes Licht: 1,67. Für den Entfärbungsprozeß: gelbes Licht: 0,89, rotes Licht: 1,08. Für gelbes Licht verlangsamt also Temperaturerhöhung die Entfärbung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 808—11. [18/6.*] Bologna. Lab. f. allgemeine Chemie d. Univ.) POSNER.

Paul S. Epstein, *Versuch einer Anwendung der Quantentheorie auf die Theorie des lichtelektrischen Effektes und der β-Strahlung radioaktiver Substanzen.* (Ann. der Physik [4] **50**. 815—40. — C. **1916**. II. 541.) BYK.

H. Ikeuti, *Die Bahnen der α-Teilchen aus Radium A in empfindlichen photographischen Films.* (Vgl. KINOSHITA, IKEUTI, Philos. Magazine [6] **29**. 420; C. **1915**. I. 871.) Obwohl es ohne Schwierigkeiten gelingt, die einen „Hof" bildenden radialen photographischen Eindrücke der *α-Strahlen* aus Radium C zu erhalten, war dies bisher bei den Strahlen von *Radium A* nicht möglich. Es ist dem Vf. jetzt gelungen, durch Aufschlagen einer kleinen Eisenkugel, die vorher wenige Minuten der Einw. von Radiumemanation ausgesetzt war, auf die Filmseite einer photographischen Platte die α-Strahlenbahnen des Ra A deutlich sichtbar zu machen. Mikrophotographien u. nähere Beschreibung im Original. (Philos. Magazine [6] **32**. 129—31. Juli. [März]. Tokio.) BUGGE.

W. Makower, *Die Streuung („straggling") der α-Teilchen.* Die Änderung der Zahl der *α-Teilchen* gegen das Ende der Reichweite hin ist bisher (vgl. z. B. TAYLOR, Philos. Magazine [6] **26**. 402; C. **1913**. II. 1268) in der Weise untersucht worden, daß die Zahl der Szintillationen auf einem ZnS-Schirm in bestimmtem Abstand von der radioaktiven Quelle ermittelt und der Druck des Gases, durch welches die α-Strahlen gehen, verändert wurde. Vf. änderte das Verf. dadurch ab, daß er den ZnS-Schirm durch eine photographische (SCHUMANNsche) Platte ersetzte, die nach dem Entwickeln mkr. untersucht wurde. Die D. der Silberkörner in dem Film entspricht dann der Zahl der α-Teilchen, welche auf die Platte gefallen sind. Das Ergebnis der Unters. kommt der Theorie von BOHR (vgl. Philos. Magazine [6] **30**. 581; C. **1915**. II. 1277) bedeutend näher als die früher erhaltenen Resultate. (Philos. Magazine [6] **32**. 222—26. August. Manchester. Univ. Physikal. Lab.) BUGGE.

W. Makower, *Die Wirksamkeit des Rückstoßes des Radiums D aus Radium C.* (Vgl. WOOD, MAKOWER, Philos. Magazine [6] **30**. 811; C. **1916**. I. 822.) Die Rückstoßwirksamkeit von *Radium D* läßt sich wie folgt ermitteln: Ein Platinblech wird kurze Zeit als Kathode in einem elektrischen Felde einer großen Menge Radiumemanation ausgesetzt, mit Wachs auf einem mit einem Loch versehenen Stück Glimmer befestigt, und dieses nach einer zum Zerfall des Ra A erforderlichen Zeit auf ein Al-Blech gebracht, so daß die aktive Pt-Oberfläche sich nahe an dem Al befindet, ohne dieses aber zu berühren. Zwischen dem Pt und dem als negativen Pol wirkenden Al wurde eine Potentialdifferenz von 100 Volt unterhalten. Das elektrische Feld wurde mehrere Stunden aufrechterhalten, während welcher das Ra C zerfiel. Ein Teil des so entstandenen Ra D bleibt auf dem Pt, während ein anderer das Al durch Rückstoß erreicht. Mißt man nach einigen Monaten mittels α-Strahlen-Elektroskops die Beträge des Poloniums auf beiden Platten, so kann man die Wirksamkeit des Rückstoßes berechnen. Als Mittelwert wurde 0,687 erhalten. Es läßt sich zeigen, daß zwischen den Reichweiten der Rückstoßströme aus Ra A und Ra C ein größerer Unterschied besteht als zwischen denen der entsprechenden

α-Teilchen. (Philos. Magazine [6] **32**. 226—29. August. Manchester. Univ. Physikal. Lab.) BUGGE.

Debendra Bose, *Sichtbarmachung der Ionisationsbahnen von H-Teilchen, die durch Zusammenstoß von α-Teilchen mit H-Atomen erzeugt sind.* Durch photographische Aufnahmen nach der WILSONschen Expansionsmethode werden die Ionisationsbahnen von H-Teilchen, die durch Zusammenstoß von α-Teilchen bei ihrem Durchgang durch Wasserstoff mit H-Atomen erzeugt werden, nachgewiesen. Die Bahnen der stoßenden abgelenkten α-Teilchen werden dabei gleichzeitig sichtbar. Die Anzahl der H-Teilchen, welche nach den RUTHERFORD-DARWINschen Formeln (vgl. Philos. Magazine [6] **27**. 499; C. **1914**. I. 1623) bei den gegebenen Versuchsbedingungen zu erwarten sind, steht mit der durch den Vers. gefundenen Anzahl in guter Übereinstimmung. (Physikal. Ztschr. **17**. 388—90. 15/8. [21/7.] Berlin. Physik. Inst. d. Landwirtsch. Hochschule.) BYK.

G. H. Livens, *Über die mechanischen Beziehungen von dielektrischer und magnetischer Polarisation.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **30**. 549; C. **1915**. II. 1275.) Die mechanischen Beziehungen zwischen magnetischer und dielektrischer Polarisation sind von MAXWELL auf molekulartheoretischer Grundlage, späterhin von einer Reihe von Autoren mit Hilfe des Energiebegriffes entwickelt worden. Wie LARMOR in einem speziellen Falle gezeigt hat (Philosophical Transactions A 190. 280) ist die letztere Methode fehlerhaft. Vf. leitet dies in allgemeinerer Weise als LARMOR nochmals ab. (Philos. Magazine [6] **32**. 162—71. Juli. [15/4.] Sheffield. Univ.) BYK.

M. Ishino, *Über die Geschwindigkeit von sekundären Kathodenstrahlen, die von einem Gas unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen von hoher Geschwindigkeit ausgesandt werden.* Vf. untersuchte die Verteilung der Geschwindigkeiten der von *Luft* und *Wasserstoff* unter der Wrkg. von Kathodenstrahlen mit hoher Geschwindigkeit ausgesandten *sekundären Kathodenstrahlen* für ein Bereich 7000—15000 Volt. Es wurde gefunden, daß die Korpuskeln mit Geschwindigkeiten von 0 bis 1000 Volt ausgesandt werden; weitaus die meisten der Korpuskeln (etwa 90%) haben aber Geschwindigkeiten, die kleiner sind als 40 Volt. Die Verteilung der Geschwindigkeiten der sekundären Kathodenstrahlen scheint nahezu unabhängig von der Geschwindigkeit der primären Kathodenstrahlen und annähernd gleich für Luft und Wasserstoff zu sein. Die Kurve für die Verteilung der Geschwindigkeit kann durch eine empirische Formel $y = Cx^{-a}$ (für $x = 40$—700 Volt) ausgedrückt werden, in der y die relative Anzahl der sekundären Kathodenstrahlen mit Geschwindigkeiten $> x$ Volt angibt, u. a eine Konstante ist, die nur wenig von 1 abweicht. Zwischen den sekundären Kathodenstrahlen aus einem Gas u. denen aus einem Metall besteht eine gewisse Ähnlichkeit. Vf. untersuchte die Wrkg. der gleichzeitig mit den sekundären Korpuskeln erzeugten positiven Ionen u. bestimmte die Potentialdifferenz, die sie zum Anhalten bringt. Ferner wurden einige Erscheinungen untersucht, die durch die Röntgenstrahlen verursacht werden, welche aus Gasmolekülen durch die primären Strahlen erzeugt werden. (Philos. Magazine [6] **32**. 202—22. August. Cambridge. Univ. CAVENDISH Lab.) BUGGE.

C. G. Barkla, *Über die X-Strahlen und die Theorie der Strahlung.* Auszug aus der am 25/5. 1916 gehaltenen „BAKER-Vorlesung", in der die gestreute *X-Strahlung*, die fluorescente (charakteristische) X-Strahlung, die primäre X-Strahlung und die Beziehungen dieser Strahlungen zur *Quantentheorie* zusammenfassend behandelt werden. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die X-Strahlenerscheinungen die Quanten-

theorie der Strahlung im allgemeinen nicht stützen. Sie deuten darauf hin, daß das Quantum eher eine Einheit der Atomenergie ist als eine Einheit der Strahlung; bei gewissen Strahlungs- und Absorptionsvorgängen tritt notwendigerweise das Quantum in Erscheinung (vgl. Barkla, Dunlop, Philos. Magazine [6] **31**. 222; C. **1916**. I. 730 u. frühere Reff.). (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **92**. 501—4. 1/8. Edinburgh. Univ.)

Bugge.

Robert Kremann, *Über die Energieänderung binärer Systeme.* VIII. Mitteilung. *Über den Zusammenhang der Mischungswärmen und Dampfdruckkurven binärer Systeme.* (Forts. von Monatshefte f. Chemie **37**. 11; C. **1916**. I. 928.) Die rechnerische Diskussion im Anschluß an die Berechnung der Mischungswärme in der vorigen Mitteilung ergibt: Bei der Berechnung der wahren Molbrüche nach der Methode von Dolezalek kann man in vielen Fällen, und zwar wenn die Mischungswärmen erhebliche Werte annehmen, den Beeinflussungsfaktor, der n. Verhalten der Komponenten entspricht, vernachlässigen. Doch ist es zweckmäßig, sich über dessen Größe Rechenschaft zu geben; denn in den Fällen, wo der Beeinflussungsfaktor, der n. Verhalten n. Komponenten entspricht, der gleichen Größenordnung wird, wie der totale, der gesamten Mischungswärme entsprechende Beeinflussungsfaktor, würde Vernachlässigung der ersteren nicht unerhebliche Fehler bei Berechnung der wahren Molenbrüche aus den Dampfdruckkurven bedingen. In solchen Fällen sind zur Berechnung der wahren Molbrüche nach Dolezalek nicht die gesamten Abweichungen vom additiven Verhalten heranzuziehen, sondern nur der Bruchteil derselben, der dem Unterschied der gemessenen und der unter Annahme von n. Verhalten der Komponenten berechneten Dampfdrucke (die ihrerseits naturgemäß größer sein werden, als sich aus der einfachen Mischungsregel berechnen läßt) entspricht. (Monatshefte f. Chemie **37**. 369—89. 30/6. [2/3.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.)

Groschuff.

Jan Zawidzki, *Studien zur chemischen Dynamik autokatalytischer Prozesse.* I. *Kinetische Theorie der Autokatalyse und ihre experimentelle Prüfung.* Vf. schildert die Entw. unserer Kenntnisse über die Erscheinungen der *Autokatalyse*, die Entdeckung der chemischen Beschleunigungen, Aufstellung des Begriffes der Autokatalyse und der molekular-kinetischen Theorie autokatalytischer Wrkgg. durch Wilhelm Ostwald. Weiter bespricht er die späteren Experimentalunterss. über den zeitlichen Verlauf autokatalytischer Rkk. in homogenen u. heterogenen Systemen und über den autokatalytischen Charakter biochemischer Prozesse. Durch die Ergebnisse dieser Unterss. wurde die Ostwaldsche Theorie der autokatalytischen Beschleunigungen im weiten Umfange bestätigt, zum Teil auch erweitert.

Eine systematische Übersicht der Ergebnisse dieser Unterss. führt den Vf. zu dem Schlusse, daß sich die Gesamtheit der bis jetzt studierten Fälle der autokatalytischen Beschleunigungen in zwei Haupttypen einteilen läßt, nämlich 1. in den Typus der *einfachen Autokatalyse*, der seinen mathematischen Ausdruck in den Geschwindigkeitsgleichungen:

$$\text{I.} \quad \frac{dx}{dt} = k_2 x^m (a-x)^n,$$

$$\text{II.} \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)^n}{x^m}$$

findet, und 2. in dem Typus der *zusammengesetzten Autokatalyse*, der durch die Geschwindigkeitsgleichungen:

$$\text{III.} \quad \frac{dx}{dt} = [k_1 \pm k_2 (a-x)^m](a-x)^n$$

$$\text{IV.} \quad \frac{dx}{dt} = [k_1 \pm k_2 x^m](a-x)^n$$

charakterisiert wird, in denen $(a-x)$ die jeweilige Konz. des Reaktionssubstrats, x die Konz. des Reaktionsprod., k_2 den Geschwindigkeitskoeffizienten der autokatalytischen Beschleunigung, und k_1 denjenigen der katalytischen Beschleunigung bedeutet. (Anzeiger Akad. Wiss. Kr. Reihe A. **1915**. 275—318. [12/11.* 1915]; Abhandl. d. Akad. d. Wissenschaft. in Krakau. Reihe A. **55**. 54—100. 1916. Dublany. Chem. Lab. d. landwirtsch. Hochschule.) V. ZAWIDZKI.

Jan Zawidzki und **Wilhelm Staronka**, *Studien zur chemischen Dynamik autokatalytischer Prozesse.* II. *Geschwindigkeit der Isomerisation des Phosphorigsäuretriäthylesters.* (Vgl. vorst. Ref.) Die *Isomerisation des Phosphorigsäuretriäthylesters* unter dem katalytischen Einflusse von Äthyljodid verläuft nach den Unterss. von A. ARBUSOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 161. 293. 687; C. **1909**. II. 748. 750. 1639) in folgenden zwei Stadien:

$$C_2H_5J + P(OC_2H_5)_3 \longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}\!\!>\!P\!\equiv\!(OC_2H_5)_3$$

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix} (O\,C_2H_5) \\ O\,C_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \\ O \end{matrix}\!\!>\!P\!-\!(OC_2H_5)_2 + C_2H_5J.$$

Vff. haben die Geschwindigkeit dieses Prozesses bei 95 u. 85° nach der dilatometrischen Methode studiert und hatten dabei festgestellt, daß der zeitliche Verlauf dieser Rk. durch den entstehenden Phosphinester, $C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$, autokatalytisch beschleunigt wird. Man hat es also mit einem Fall der *zusammengesetzten Autokatalyse* zu tun, dessen Zeitgesetz durch die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\text{I.}\quad \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 x)(a-x)$$

ausgedrückt wird.

Weiter hatte sich aber herausgestellt, daß der entstehende Phosphinester seinen beschleunigenden Einfluß nur in Ggw. des Äthyljodids ausübt; beide beschleunigenden Wrkgg., die katalytische des Äthyljodids und die autokatalytische des Phosphinesters sind also miteinander gekoppelt, und das Zeitgesetz des studierten Isomerisationsprozesses wird quantitativ durch die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\text{II.}\quad \frac{dx'}{dt} = \frac{b}{a} k \left(1 + \frac{n' x'}{a}\right)(1-x')$$

ausgedrückt, in der a die Anfangskonz. des Esters, b die Konz. des Katalysators, x' den relativen Umwandlungsbetrag des Esters und $n' = \frac{a}{0{,}2a + 0{,}185b}$ einen Zahlenfaktor bedeutet. Durch diese Gleichung II. wurden nicht nur die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen exakt wiedergegeben, sondern auch alle aus ihr abgeleiteten kinetischen Konzequenzen ließen sich quantitativ feststellen. Demnach bildet der betrachtete Isomerisationsprozeß das erste Beispiel einer *zusammengesetzten gekoppelten Autokatalyse.* — Für den Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskonstante k wurde ein normaler Zahlenwert 2,168 gefunden.

Orientierende Verss., die in verschiedenen organischen Lösungsmitteln ausgeführt wurden, haben ergeben, daß je nach dem chemischen Charakter jener Medien der kinetische Mechanismus der betrachteten Rk. sich verschiedenartig gestalten kann. In gewissen indifferenten Lösungsmitteln, wie z. B. Toluol, Äthylenbromid, Propylalkohol und Nitrobenzol verlief jener Prozeß entsprechend der Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung. Dagegen in chemisch aktiven Medien, wie z. B. in Diäthylsulfat und Dimethylsulfat fand zugleich eine Wechselwirkung zwischen dem Phosphorigsäuretriäthylester und dem Lösungsmittel statt. Auto-

katalytische Beschleunigung wurde in keinem der untersuchten Lösungsmittel beobachtet, es wird also durch das Lösungsmittel die Kupplung zwischen dem Autokatalysator und Katalysator aufgelöst. (Anzeiger Akad. Wiss. Kr. Reihe A. 1915. 319—86. [15/11.* 1915]; Abhandl. d. Akad. d. Wissensch. in Krakau. Reihe A. 55. 101—67. 1916. Dublany. Chem. Lab. d. landwirtsch. Hochschule.) v. ZAWIDZKI.

Jan Zawidzki und **Janusz Zaykowski**, *Studien zur chemischen Dynamik autokatalytischer Prozesse. III. Über die Verseifungsgeschwindigkeit des methylschwefelsauren Kaliums.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. haben eingehende kinetische Unterss. über den zeitlichen Verlauf der *Verseifung des methylschwefelsauren Kaliums* in wss. Lsgg. ausgeführt, die bei höheren Tempp. (105—115°) im Sinne der Gleichung: $CH_3KSO_4 + H_2O = CH_3OH + KHSO_4$ stattfindet. Da die Geschwindigkeit dieses Prozesses durch das entstehende $KHSO_4$ katalytisch beschleunigt wird, so stellt derselbe ein typisches Beispiel der *einfachen Autokatalyse* dar. — Die beschleunigende Wrkg des $KHSO_4$ wird eigentlich durch die $H^{\cdot}$-Ionen bedingt, die von dem Hydrosulfation HSO_4' abgespalten werden. Da dieses letztere eine sehr schwache S. darstellt, so ist die Konzentration dessen $H^{\cdot}$-Ionen der Quadratwurzel aus der jeweiligen Konzentration des $KHSO_4$ angenähert proportional. Demnach wird auch der zeitliche Verlauf des studierten Verseifungsprozesses durch die Differentialgleichung: $\frac{dx'}{dt} = k_2\sqrt{a}\cdot\sqrt{x'}(1-x')$ ausgedrückt, in welcher a die Anfangskonzentration des CH_3KSO_4 und x' dessen Umwandlungsbetrag nach Verlauf der Zeit t bedeutet.

Durch diese Differentialgleichung wurden die Ergebnisse der Messungen der Verseifungsgeschwindigkeit des reinen Estersalzes bei 105 und 115° und für verschiedene Anfangskonzentrationen dieses Salzes quantitativ wiedergegeben. Auch hatte dieselbe Gleichung den zeitlichen Verlauf obigen Vorganges in Ggw. eines Überschusses der beiden Reaktionsprodd. (CH_3OH und $KHSO_4$), wie auch in Ggw. von neutralen Kaliumsalzen (KCl und KNO_3) befriedigend ausgedrückt. Dabei wurden folgende Regelmäßigkeiten festgestellt: 1. Zusätze des Methylalkohols übten einen sehr schwach verzögernden Einfluß auf die Verseifungsgeschwindigkeit des Estersalzes aus. — 2. Zusätze von Neutralsalzen (KCl, KNO_3) wirkten schwach beschleunigend. — 3. Zusätze von neutralem K_2SO_4 wirkten stark verzögernd, indem durch dieselben das Dissoziationsgleichgewicht $HSO_4' \rightleftharpoons H^{\cdot} + SO_4''$ nach der linken Seite verschoben wurde. Diese verzögernde Wrkg. des K_2SO_4 erwies sich der Kubikwurzel aus dessen Konzentration angenähert proportional.

Starke Mineralsäuren wie HCl u. H_2SO_4 haben auf die Verseifungsgeschwindigkeit des CH_3KSO_4 eine sehr stark beschleunigende Wrkg. ausgeübt, zugleich aber wurde durch deren Ggw. das Zeitgesetz dieses Vorganges verändert, das für diesen Fall die Gestalt der folgenden theoretisch abgeleiteten Differenzialgleichung:

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k_3}{\beta}(m + x')(1 - x')$$

annahm, in der $\beta = \frac{b}{a}$ das Verhältnis der Konzentration der zugesetzten S. zu der Anfangskonzentration des Estersalzes, $m = \beta + \frac{a\beta^2}{\varsigma}$ und ς die Dissoziationskonstante des Hydrosulfations bedeutete. — Schwache organische SS. wie Ameisen- und Essigsäure haben nur die Anfangsgeschwindigkeit des Verseifungsprozesses etwas erhöht, auf den weiteren Verlauf dieses Prozesses wirkten sie aber schwach verzögernd. — Die Salze dieser schwachen SS. ebenso wie freie Basen (KOH) haben den kinetischen Mechanismus dieses Vorganges vollständig verändert. In

deren Ggw. begann die Verseifung des CH_3KSO_4 zunächst in einem ziemlich schnellen Tempo, das allmählich langsamer wurde. Es stellte sich dann ein vorübergehender Reaktionsstillstand ein, nach dessen Überwindung der Prozeß im autokatalytischen Tempo sein Ende erreichte. — Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeitskonstante des Verseifungsprozesses von CH_3KSO_4 wurde in dem Temperaturintervall 105—115° gleich 2,75 gefunden. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau [Reihe A.] **1916**. 75—158. [17/1.*] Dublany. Chem. Lab. d. Landw. Hochschule.)

v. Zawidzki.

C. Kelber, *Die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen mit unedlen Metallen bei Zimmertemperatur.* II. *Der Einfluß von Kontaktgiften auf die Hydrogenisation.* Vf. untersuchte, ob die durch ihn verwendeten *Nickelkatalysatoren* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 55; C. **1916**. I. 289) durch Kontaktgifte, u. zwar *KCN*, *HCN* und H_2S, beeinflußt werden. Folgende Katalysatoren wurden untersucht: I. Katalysator aus bas. Ni-Carbonat, bei 450° reduziert; II. Katalysator aus bas. Ni-Carbonat, bei 310° reduziert; III. Katalysator aus auf anorganischem Träger befindlichem bas. Ni-Carbonat, bei 450° reduziert. I. ist am empfindlichsten gegen Kontaktgifte, II. benötigt schon wesentlich größere Mengen zur Lähmung, III. zeigt eine große Widerstandsfähigkeit gegen Antikatalysatoren. Die Verss. wurden bei Zimmertemp. in Schüttelenten ausgeführt. Je 0,5 g Metall wurden 20 Min. mit dem Kontaktgift in 25 ccm W. in einer H-Atm. geschüttelt. Hierauf wurde 0,75 g *Zimtsäure* in NaOH-Lsg. zugesetzt u. so lange geschüttelt, bis keine H-Absorption mehr stattfand. *KCN* erwies sich als das stärkste Kontaktgift; durch 0,00005 g HCN wird das H-Übertragungsvermögen des Katalysators I auf 45% herabgesetzt, 0,0003 g lähmen ihn völlig. II wird durch 0,0003 g auf 55% seiner ursprünglichen Wrkg. herabgedrückt, 0,001 g machen ihn inaktiv. 0,002 g setzen die Wrkg. des Katalysators III auf 25% herab, und erst die zehnfache Menge tötet ihn (vgl. Tabellen im Original). — *HCN* zeigt den Katalysatoren gegenüber eine geringere Giftigkeit als KCN, da HCN in Ggw. von Ni u. H rasch verändert wird. Verss. ergaben, daß den mit HCN vergifteten Katalysatoren nur Spuren von Kontaktgiften anhaften, während bei Zusatz von KCN der Katalysator reichlich das Kontaktgift aufweist. Katalysator II wurde nach Sättigung mit H mit einer Lsg. von *HCN*, *KCN* oder $Ni(CN)_2$ in einer H-Atm. geschüttelt. Die Filtrate waren stets frei von HCN, sie waren aber stark alkal. u. enthielten NH_3, das durch Reduktion des HCN entstanden war. Das Ni selbst gibt nach Lösen in H_2SO_4 u. Erhitzen mit Lauge ein NH_3-haltiges Destillat. Amine wurden nicht festgestellt. Ein mit 0,01 g HCN (in Form von KCN) vergifteter Ni-Katalysator (3 g) ist nach Filtration und Auswaschen mit W. unfähig, H an zimtsaures Na anzulagern. Behandelt man ihn jedoch mehrmals mit W. u. H, so läßt sich der Katalysator regenerieren. Er läßt sich auch durch Erwärmen durch NH_3 regenerieren. Der beste Erfolg wird durch Kochen des vergifteten Katalysators mit NaOH erzielt. Mehrtägiges Stehenlassen in einer H-Atm. oder an der Luft hatten nur eine geringe Erholung des Ni zur Folge. — Der Katalysator I wird durch H_2S am leichtesten vergiftet; 0,001 g haben eine Abnahme des Übertragungsvermögens um 75% verursacht. Katalysator II wird durch 0,02 g getötet, mit 0,01 g zeigt er noch 15% der ursprünglichen Wrkg. Durch 0,02 g wird die Wrkg. des Katalysators III auf 60% herabgesetzt, während erst 0,1 g ihn gänzlich lähmt. Bei der Behandlung des Katalysators II mit H u. H_2S in der Schüttelente war eine Gasentw. bemerkbar. Die Hauptmenge des S wird dabei wahrscheinlich in NiS umgewandelt. — Die lähmende Wrkg. von CS_2 (angewandt in wss.-alkoh. Lsg.) übertrifft die des H_2S. In Ggw. von 0,0005 g CS_2 besitzt Katalysator I nur 25% seiner vorherigen Wirksamkeit, 0,003 g töten ihn. Die Wrkg. von II wird durch 0,003 g CS_2 auf 60% herabgesetzt, 0,01 g machen ihn wirkungslos. Katalysator III zeigt nach Zusatz von

0,01 g 63% seiner Leistung; 0,06 g lähmen ihn nicht völlig. Der S des CS_2 wird durch das Ni fast gänzlich aufgenommen, wahrscheinlich als Sulfid; insgesamt wurden nur 50% des in Form von CS_2 angewandten S wiedergefunden. — Verss. ergaben, daß sich die *Entfernung des Halogens aus halogenhaltigen organischen Verbb. durch unedle Metalle und H* qualitativ u. quantitativ durchführen läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1868—79. 23/9. [5/7.] Lab. KRAEMER & FLAMMER, Heilbronn.)

SCHÖNFELD.

Anorganische Chemie.

Fritz Ephraim und **Isaac Kornblum**, *Über die Natur der Nebenvalenzen. XIII. Komplexe mit Schwefeldioxyd.* (XII. siehe Ber. Dsch. Chem. Ges. **48**. 1770; C. **1915**. II. 1236). Verss. ergaben, daß bei Zimmertemp. oder bei mäßiger Abkühlung eine ganze Reihe von Verbb. von der Art der WALDENschen Kaliumsulfonjodide (Ztschr. f. physik. Ch. **42**. 432; C. **1903**. I. 378) existiert, die der reversiblen Zers. unter Abspaltung von SO_2 unterworfen werden können. Es sind dies aber nur solche der Alkali- und Erdalkalijodide u. -rhodanide, ferner solche der Al-Halogenide. Die Jodide sind gelb und rot, die Rhodanide sind nur gelb. Viele der roten Verbb. sind auch bei niederer Temp. nicht unbegrenzt haltbar; sie zersetzen sich unter Bräunung der Hauptsache nach gemäß dem Schema: $2MeJ,(SO_2)_x \longrightarrow Me_2SO_4 + (x-2)SO_2 + S + J_2$. Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt in analogen Reihen mit fallendem At.-Gew. des Zentralatoms zu; LiCl und $CaCl_2$ bilden die unbeständigsten Anlagerungsprodd. Die Rhodanide sind bimolekular; Vff. schreiben ihnen die Formel $[Me(SO_2)_x][Me(CNS)_2]$ zu. Der bimolekulare Zustand ist auch für die Jodide nicht ausgeschlossen. Es könnten dann Verbb., wie $NaJ \cdot 4SO_2$ etwa als $[Na(SO_2)_4]'\left[Na^{J_2}_{(SO_2)_4}\right]'$, Verbb. wie $BaJ_2,4SO_2$ als $[Ba(SO_2)_6]''\left[Ba^{J_4}_{(SO_2)_2}\right]''$ aufgefaßt werden. In derartigen bimolekularen Formeln muß das SO_2 sowohl im Anion wie im Kation angenommen werden. Die Farbverschiedenheiten ließen sich auf Isomerie zurückführen, wie:

$$[Me(SO_2)_4]\left[Me^{J_2}_{(SO_2)_4}\right] \text{ und } [Me(SO_2)_6]\left[Me^{J_2}_{(SO_2)_2}\right].$$

Experimentelles. *$LiJ,2SO_2$*, aus den Komponenten bei 0°; bichromatfarben; wird mit der Zeit bräunlich; ist sehr wärmeempfindlich; Tension: —5,5° 335 mm, 0° 475 mm, 6,5° 620 mm; Dissoz.-Temp. (bei 760 mm) —1°; Bildungswärme: 9,40 Cal. — *LiJ,SO_2*, bichromatfarben; Tension: —12° 250 mm, —9,5° 275 mm, —7,5° 290 mm, 0° 450 mm; Dissoz.-Temp. (bei 760 mm) 8°; Bildungswärme 9,74 Cal. — *$NaJ,2SO_2$*, aus den Komponenten bei 0°; rot; ist bei Zimmertemp. länger haltbar als die Li-Verb.; Tension: —20° 73 mm, —11,5° 110 mm, —7,5° 180 mm, —5° 210 mm, 0° 307 mm, 7° 478 mm, 11,5° 615 mm, 15° 750 mm; Dissoz.-Temp. 15°; Bildungswärme 10,01 Cal. — *$NaJ,4SO_2$*, aus der roten Verb. in SO_2 in einer Kältemischung; gelb, geht bei höherer Temp. in die rote Verb. über; wl. in fl. SO_2; Tension: —2° 510 mm, 0° 580 mm; Diss.-Temp. (bei 760 mm) 5°; Bildungswärme 9,63 Cal. — *$KJ,4SO_2$*, rot; Tension: —21° 111 mm, —12° 216 mm, 0° 483 mm, 1,5° 517 mm, 5,5° 635 mm, 6,5° 680 mm., Dissoz.-Temp. bei 760 mm 6°; Bildungswärme 9,67 Cal.; zers. sich bei Zimmertemp. im geschlossenen Gefäß langsam unter Bräunung. — *$RbJ,4SO_2$*, gelbe Nadeln, F. 13,5°; Tension: 0° 289 mm, 5° 403 mm, 9° 520 mm, 10,8° 577 mm, 12,5° 630 mm, 13,5° 670 mm; Dissoz.-Temp. bei 760 mm 15,5°; Bildungswärme 10,03 Cal. — *$CsJ,4SO_2$*, gelb; Tension: —20,5° 70 mm, —11,5° 130 mm, —0,5° 250 mm, 6° 390 mm, 12,5° 590 mm, 16° 710 mm; Dissoz.-Temp. bei 760 mm

17°; Bildungswärme 10,89 Cal. — $BaJ_2,4SO_2$, aus BaJ_2 und SO_2-Gas bei 0°; bichromatfarben; ziemlich lange haltbar bei Zimmertemp.: Tension: 0° 380 mm, 2,5° 438 mm, 7° 560 mm, 9° 623 mm, 12,5° 760 mm (extrapoliert); Bildungswärme 9,91 Cal. — $BaJ_2,2SO_2$, aus BaJ_2 und fl. SO_2, gelbrot; Tension: 15° 65 mm, 29° 145 mm, 41° 390 mm, 49° 750 mm; Dissoz.-Temp. bei 760 mm 49,5°; Bildungswärme 11,34 Cal. Bei längerer Einw. von fl. SO_2 auf BaJ_2 bildet sich die Verb. $BaJ_2,4SO_2$. $BaJ_2 \cdot 2SO_2$ zers. sich selbst bei erhöhten Tempp. nur durch SO_2-Abspaltung. — SrJ_2, $2SO_2$, wurde einmal bei Zimmertemp. erhalten; die Verb. war zunächst rot; sie besaß bei 0° einen Druck von 30 mm u. zers. sich bei Zimmertemp. unter Bräunung; Dissoz.-Temp. bei 760 mm ca. 42,5°; Bildungswärme ca. 11,06 Cal. — In allen anderen Fällen wurde die Verb. $SrJ_2,4SO_2$ erhalten; rot; Tension: 0° 90 mm, 6° 130 mm, 13° 186 mm, 19° 250 mm, 25° 330 mm; zers. sich bei Zimmertemp.; Dissoz.-Temp. bei 760 mm 34°; Bildungswärme 10,74 Cal. — $CaJ_2,4SO_2$ neigt von allen beschriebenen Verbb. am meisten zur Zers.; die Verb. wurde nicht in reinem Zustande erhalten; rot, wird aber bald braun; Tension: 0° 46 mm, 7° 75 mm, 16° 200 mm, 33° 760 mm; Bildungswärme ca. 10,7 Cal.; verliert innerhalb 1 Woche ca. $^1/_4$, nach 7 Wochen ca. $^1/_2$ des aufgenommenen SO_2. — $KCNS,^1/_2SO_2$, aus den Komponenten nach einigen Stunden; gelb; Tension: 0° 25 mm, 9,5° 54 mm, 10,5° 60 mm, 23° 148 mm, 41,8° 497 mm, 47° 693 mm; Dissoz.-Temp. bei 760° 49°; Bildungswärme 11,31 Cal. — $KCNS,1SO_2$, aus den Komponenten nach einigen Tagen; gelb; Tension: —21° 85 mm, 0° 357 mm, 5° 480 mm, 6,5° 515 mm, 12° 755 mm, 13° 780 mm; Bildungswärme 9,91 Cal. — $RbCNS,^1/_2SO_2$, hellmadeira; Tension: 0° 74 mm, 11,5° 164 mm, 19° 290 mm; Dissoz.-Temp. bei 760 mm 31,5°; Bildungswärme 10,64 Cal. (RbCNS absorbiert bei 0° mehr als 3 Mol. SO_2 unter Verflüssigung; erst durch Vertreiben der SO_2 und starke Kühlung erhält man Krystalle der Zus. $RbCNS \cdot 0{,}5SO_2$). — $CsCNS,0{,}5SO_2$; CsCNS (aus CsOH und HCNS) verhält sich bei Einw. von SO_2 ähnlich wie Rb-Rhodanid; Verfestigung tritt erst ein nach Vertreibung des SO_2 bis auf ein halbes Mol.; Tension: —15,5° 125 mm, 0° 310 mm, 9,5° 470 mm, 11,5° 515 mm, 19° 735 mm; Bildungswärme 10,14 Cal. — Na- u. NH_4-Rhodanid absorbieren keine erheblichen Mengen SO_2. — $Ca(CNS)_2,^1/_2SO_2$; gelb; Tension: —5° 35 mm, 0° 65 mm, 11,5° 170 mm, 19,5° 275 mm, 27,5 427 mm; Dissoz.-Temp. bei 760 mm 34°; Bildungswärme 10,74° Cal. — $AlCl_3,SO_2$, Tension: 0° 20 mm, 9,5° 40 mm, 20,5° 65 mm, 38,5° 105 mm, 62° 160 mm, 100° 250 mm; zeigt keinen scharfen F.; es handelt sich bei der Tensionskurve daher wahrscheinlich um die einer SO_2-Lsg. in teilweise zersetztem Additionsprod. — $AlBr_3$ addiert etwas mehr als 0,5 SO_2; Tension: 16° 11 mm, 52,5° 122 mm, 75° 215 mm, 87,5° 292 mm. — AlJ_3,SO_2 (?), Tension: 17,5° 10 mm, 40° 54 mm, 54° 96 mm, 78° 212 mm, 90° 265 mm. — Verss. zur Addition von SO_2 an $FeCl_3$ und $CrCl_3$ waren erfolglos. AgJ, TlJ, SnJ_4, CdJ_2, KCl, KBr, NaCl, NaBr addieren kein SO_2. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2007—21. 23/9. [18/7.] Anorg. Lab. Univ. Bern.) SCHÖNFELD.

W. Pukall, *Wasserglas, Alkalisilicate und Kolloide.* Zusammenfassende Wiedergabe der Ergebnisse der Untersuchung des Vf. über die Schmelzen der Alkalien mit SiO_2 (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 397; C. **1916**. I. 543). (Kolloid-Zeitschrift **18**. 237—42. Juni. Bunzlau i. Schl.) SCHÖNFELD.

Franz Fischer und **Ernst Baerwind**, *Über die Gleichrichterwirkung des Siliciums und seine Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe.* (Vgl. FISCHER, LEPSIUS u. BAERWIND, Ztschr. f. anorg. Ch. **81**. 243; C. **1913**. II. 18.) Die Verss. wurden mit Gleichstrom angestellt, wobei sich die Gleichrichterwirkung in einer verschieden starken Stromstärke je nach der Richtung des durchgehenden Stromes äußert. Die Kontaktstelle wurde gebildet, indem ein 0,3 mm dicker Au-Draht,

der in einem Feilkolben eingespannt war, gegen das ebenfalls in einem Feilkolben eingespannte Si-Stück gepreßt wurde. Die technischen Si-Sorten, die sich thermoelektrisch voneinander unterscheiden, sind auch ihrer Gleichrichterwirkung nach voneinander verschieden. Die Gleichrichterkombinationen mit thermoelektrisch positiven Si-Sorten leiten besser, wenn der Strom vom Si zum Au fließt als bei umgekehrter Stromrichtung. Die Gleichrichter mit thermoelektrisch negativen Si-Sorten verhalten sich umgekehrt. Der stärkere Gleichstrom fließt also gerade entgegengesetzt dem Thermostrom, der entstehen würde, wenn man die Kontaktstelle erhitzte. Die Stärke der Gleichrichterwirkung hängt außer vom Material auch von der Stromstärke ab. Der stärkste beobachtete Effekt war 28 : 1 für das Verhältnis der Stromstärken in den beiden verschiedenen Richtungen. Der Parallelismus zwischen thermoelektrischer Kraft u. Gleichrichterwirkung wurde auch bei direkter Beobachtung beider Erscheinungen nebeneinander am gleichen Material bestätigt. Eine theoretische Erklärung für diesen Zusammenhang wollen Vff. vorläufig nicht geben. (Physikal. Ztschr. **17**. 373—376. 15/8. [8/7.] Charlottenburg. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) Byk.

Manne Siegbahn und **Einar Friman**, *Über Hochfrequenzspektren (L-Reihe) der Elemente Tantal-Uran.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **49**. 616; C. **1916**. I. 1131 und Physikal. Ztschr. **17**. 61; C. **1916**. I. 966.) Die Arbeit enthält die Resultate der beiden zitierten Arbeiten in ausführlicherer Darst. (Philos. Magazine [6] **32**. 39—49. Juli. [1/2.] Physik. Lab. d. Univ. Lund.) Byk.

A. Gawalowski, *Reduktion des AgCl und $PbCl_2$.* Vf. fand, daß gefälltes *AgCl* durch *Zn* allein nach mehreren Tagen zu Ag reduziert wird:

$$(2\,AgCl + Zn = ZnCl_2 + 2\,Ag).$$

$Ag{\cdot}NH_3$ gibt mit Zn und Hg einen silbergrauen, dendritischen Ag-Baum; mit Zn, Cu, Sn und Hg zuerst schwarze, dendritische Ausscheidungen, die in einiger Zeit in silberweiße Dendrite umgewandelt werden. Aus $PbCl_2$ wird durch Zn in wss. Rk., und zwar in schuppigen Krystallblättchen, reduziert. In Ggw. von NH_3 krystallisiert das Pb in pulverig schwarzen Mikrokrystallen aus. Wird dieser NH_3-haltige Ansatz mit H_2SO_4 übersäuert, so tritt Geruch nach HNO_2 auf, und die Reduktion des Pb ist fast momentan, und zwar in Form von Pb-Dendriten:

$$3\,PbCl_2 + 3\,NH_3 + H_2SO_4 + H_2O =$$
$$2[NH_4(PbCl_3)] + Pb + HCl + H_2SO_4 + NO \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + 6\,HCl + Pb + NO.$$

(Österr. Chem.-Ztg. **19**. 150—51. Chem. Lab. Vers.-Stat. Raitz.) Schönfeld.

T. C. N. Broeksmit, *Quecksilberoxychlorid* bildet sich beim Erwärmen von $HgCl_2$-Lsg. mit einer Lsg. von $NaHCO_3$ als brauner Nd. Es hat die Zus. $HgCl_2{\cdot}HgO$; unl. in W., A., Glycerin, Ä., Fett, Vaseline; l. in verd. HCl und HNO_3; l. in KJ- u. KBr-Lsg.; wird durch KOH gelb, durch NH_3 grauweiß; l. in w. NH_4Cl-Lsg. unter NH_3-Entw. (Pharmaceutisch Weekblad **53**. 993—94. 22/7. Haarlem.) Schönfeld.

M. de Broglie, *Über die Absorptionsbande K der Elemente vom Brom bis zum Wismut für X-Strahlen und über die Emission einer Coolidge-Röhre nach den sehr kurzen Wellenlängen hin.* (Vgl. S. 375.) Die vom Vf. bei der photographischen kontinuierlichen Aufnahme der *Spektren der X-Strahlen* beobachtete Absorptionsbande (und damit indirekt die kürzeste Strahlung des Emissionsspektrums) eines Elements läßt sich mindestens bis hinab zum Wismut verfolgen. Die Messungen erstreckten sich auf folgende Elemente: Br, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn,

Sb, J, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Wi, Th. Der Reflexionswinkel des Wismuts (1° 20′ für Steinsalz) entspricht einer Wellenlänge von $1{,}3 \cdot 10^{-9}$ cm. Vom Pt an ist das At.-Gew. des Schirmes größer als das der verwendeten Antikathode (W). Anscheinend ist die Lage der Banden unabhängig vom physikalischen oder chemischen Zustand der Elemente, welche sie charakterisieren. Sie sind also ein äußerst einfaches spektrales Kennzeichen, da sie sich regelmäßig und fortschreitend verschieben, in dem Maße, wie man von einem Element zum nächsten fortschreitet, und man kann auf ihre Beobachtung eine rasche und bequeme Methode der Spektralanalyse gründen. Aus den Beobachtungen des Vfs. ergibt sich des weiteren, daß unzweifelhaft in der Strahlung einer Röhre Strahlen vorkommen, die merklich durchdringender sind als die K-Strahlen ihrer Antikathode. Schließlich wird die Anwendung der erhaltenen Ergebnisse auf die Prüfung der allgemeinen Gültigkeit des PLANCKschen Gesetzes erörtert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 87—90. 24/7.) BUGGE.

G. A. Barbieri, *Untersuchungen über die Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns.* Fast alle Verbb. des fünfwertigen Molybdäns sind Doppelsalze und entsprechen dem Typus $MoOX_3 \cdot RX$ oder $MoOX_3 \cdot 2RX$; sie enthalten das dreiwertige Radikal MoO, das sogenannte *Molybdänyl*, das dem Chromyl u. a. entspricht. Bei der Unters. der Verbb. des Molybdänpentoxydhydrats mit Ameisensäure u. Oxalsäure hat Vf. Doppelsalze erhalten, welche den neuen Typen $MoO_2X \cdot RX$, $MoO_2X \cdot 2RX$ und $2MoO_2X \cdot 3RX$ entsprechen. Diese enthalten das einwertige Radikal $Mo^{V}O_2$, das Vf. als *Molybdyl* bezeichnet. Dasselbe entspricht dem Radikal VO_2, das in verschiedenen Vanadinsäureverbb. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **24**. I. 724; C. **1915**. II. 179) enthalten ist und isomer mit dem zweiwertigen Radikal $Mo^{VI}O_2$, das sich in einigen Derivaten des Molybdänsäureanhydrids findet.

Salze der *Ameisensäure.* Molybdylammoniumformiat, $2MoO_2HCOO, 3HCOONH_4$ (III.). Aus Molybdänpentoxydhydrat durch Lösen in Ameisensäure u. Zusatz von Ammoniumcarbonat. Orangerote, sechseckige Tafeln; l. in W., unl. in A. Die wss. Lsg. trübt sich allmählich und gibt einen amorphen, gelblichen Nd. Grünl. in konz. Salzsäure; in Rhodanalkali rot, bei Zusatz von verd. Salzsäure purpurviolett; in Cyankalium grün, beim Eindampfen gelbbraun; in Cyankalium u. Alkali türkisblau, bei Zusatz von festem KOH rotviolett. — Molybdylkaliumformiat, $2MoO_2HCOO, 3HCOOK$. Rosenrote Nadeln. — *Molybdylnatriumhexamethylentetraminformiat*, $2MoO_2HCOO, 2HCOOHC_6H_{12}N_4, HCOONa$. Rötliche Nadeln. — *Molybdylhexamethylentetraminformiat*, $MoO_2HCOO, HCOOHC_6H_{12}N_4, 3H_2O$ (I.). Orangegelbe Nadeln. Zers. sich mit Wasser.

I. $\left[Mo\overset{O_2}{(HCOO)_2}\right]H, C_6H_{12}N_4, 3H_2O$ II. $\left[\overset{O_2}{Mo_2(OH)_4(C_2O_4)_3}\right](NH_4)_4$

III. $\left[Mo\overset{O_2}{(HCOO)_3}\right](NH_4)_2 + \left[Mo\overset{O_2}{(HCOO)_2}\right]NH_4$

Salze der *Oxalsäure.* Molybdylammoniumoxalat, $(MoO_2)_2C_2O_4, 2(NH_4)_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (II.). Durch Eindampfen einer Lsg. von Molybdänpentoxydhydrat in Oxalsäure nach Zusatz von Ammoniumoxalat. Zimtfarbiges, krystallinisches Pulver, langsam unter Zers. in W. l. — Molybdylkaliumoxalat, $(MoO_2)_2C_2O_4, 2K_2C_2O_4, 2H_2O$. Gleicht dem Ammoniumdoppelsalz. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 775—82. [18/6.*] Ferrara. Lab. f. allgem. Chem. d. Univ.) POSNER.

G. K. Burgess und **R. G. Waltenberg**, *Weitere Versuche über die Verflüchtigung des Platins.* (Vgl. Journal of the Washington Academy of Sciences **5**. 378;

C. 1915. II. 314.) Verss. mit 7 *Platin*tiegeln verschiedener Reinheit, die nacheinander auf 700, 1000 u. 1200° erhitzt wurden, führten zu folgenden Ergebnissen: Bei Platintiegeln verschiedenster Reinheitsgrade (mit einem Gehalt von Ir, Rh, Fe, Si, bis zu mindestens 3% Ir) kann der Gewichtsverlust beim Erhitzen auf Tempp. unterhalb 900° vernachlässigt werden; es findet in diesem Falle sogar eine geringe Gewichtszunahme statt, da das im Platin enthaltene Eisen an die Oberfläche diffundiert und sich dort oxydiert (alle Platinsorten scheinen eisenhaltig zu sein). Bei höheren Tempp. verringert die Ggw. von Fe den Verflüchtigungsverlust um Beträge, die von der Menge des vorhandenen Fe abhängen. Die Verflüchtigung von *rhodium*haltigem Pt ist bei allen Tempp. oberhalb 900° geringer als bei reinem Pt. Die Verflüchtigung von *iridium*haltigem Pt ist oberhalb 900° sehr viel größer als die von reinem Pt; sie nimmt mit steigendem Ir-Gehalt und steigender Temp. zu. Es scheint in bezug auf den Verflüchtigungsverlust gleichgültig zu sein, ob man innerhalb des Temp.-Bereiches 700—1200° zuerst auf höhere und dann auf niedrige Tempp. erhitzt, oder ob man umgekehrt verfährt. In einer oxydierenden Atmosphäre und bei Tempp. um 1000° nimmt Pt in Ggw. von SiO_2 (nicht in Berührung mit SiO_2) anscheinend geringe Mengen dieser Substanz auf. Der Gewichtsverlust, den ein Pt-Tiegel erleidet, wenn er nach dem Erhitzen mit heißer Salzsäure (1 : 4) behandelt wird, hängt von dem Tiegel ab; er kann sehr bedeutend sein und ist bei niedrigen Tempp. verhältnismäßig größer als bei hohen. Die durch Erhitzen mit oder ohne nachfolgender Säurebehandlung bewirkte Gewichtsabnahme erfolgt bei Wiederholung des Erhitzens oder der Säurebehandlung in unverminderter Stärke weiter. In der folgenden Tabelle ist der annähernde Gewichtsverlust (in mg pro Stunde und 100 qcm) von iridium- oder rhodiumhaltigem, aber nahezu eisenfreiem Pt beim Erhitzen angegeben:

Temperatur (in °)	Pt			
	rein	1% Ir	2,5% Ir	8% Rh
900 oder weniger	0	0	0	0
1000	0,08	0,30	0,57	0,07
1200	0,81	1,2	2,5	0,54

(Journal of the Washington Academy of Sciences **6**. 365—66. 19/6. Bureau of Standards.) BUGGE.

H. F. Biggs, *Die Abnahme des Paramagnetismus des Palladiums, die durch absorbierten Wasserstoff hervorgerufen wird.* Nach Angaben GRAHAMS soll absorbierter *Wasserstoff* die Suszeptibilität des *Palladiums* in der Weise beeinflussen, daß er den Paramagnetismus des Pd beträchtlich erhöht. Im Gegensatz hierzu fand Vf., daß Pd, wenn es mit Wasserstoff gesättigt ist, fast neutral wird. Der auf den absorbierten Wasserstoff zurückzuführende „Suszeptibilitätsgradient" — die (negative) Größe $(M_1-M_2)/H(v_1-v_2) = K_v$, worin M_1, M_2 das magnetische Moment in demselben Feld H des Pd mit verschiedenem Wasserstoffgehalt v_1, v_2 ccm bei normalen Verhältnissen bedeutet — ist unabhängig vom Feld H und vom Wasserstoffgehalt v_1, v_2. Offenbar findet zwischen Pd und Wasserstoff irgendeine Einw. statt, durch welche der Paramagnetismus des Pd herabgesetzt wird. (Philos. Magazine [6] **32**. 131—40. Juli. Manchester. Univ.) BUGGE.

Organische Chemie.

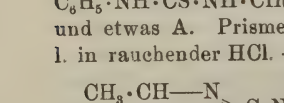
Massol und Faucon, *Über die Absorption der ultravioletten Strahlungen durch Bromabkömmlinge des Methans.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **159**. 314; C. 1915.

I. 1157.) Die charakteristische Absorptionsbande des *Broms* in Lsgg. (λ 295—248 findet sich bei keinem der Bromabkömmlinge des Methans wieder. Diese Verbb sind umso durchlässiger für violette Strahlen, je weniger Brom sie enthalten. Jedes Bromderivat ist weniger durchlässig als das entsprechende Chlorderivat unter denselben Versuchsbedingungen (Konzentration und Schichtdicke). Für die Durchlässigkeitsgrenze für ultraviolette Strahlen bei verschiedener Schichtdicke wurden folgende Werte erhalten (die Zahlen in Klammern geben die Schichtdicke in mm an): CBr_4 (Lsg. 1 : 50): 375 (10), 340 (20), vollständige Absorption (30 - 80); $CHBr_3$ (rein): 310 (1), 318 (2), 319 (3), 322 (5), 325 (10), 338 (20), 340 (30), 344 (50), 355 (70) 355 (80); CH_2Br_2 (rein): 274 (1), 280 (2), 284 (3), 287 (5), 291 (10), 294 (20), 297 (30) 302 (50), 305 (70), 305 (80). (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 92—94. 24/7.) BUGGE

D. Chiaraviglio und **O. M. Corbino**, *Über die Dampfspannung des Nitroglycerins bei gewöhnlicher Temperatur.* (Vgl. Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **10**. 156; C. **1915** II. 447.) In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben MARSHALL u. PEACE (S. 376) die Dampfspannung des *Nitroglycerins* zu 2,5/10000 mm bei 20° bestimmt. Dieser Wert liegt wesentlich tiefer als der früher von MARSHALL angegebene und nahe dem früher von den Vff. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma **23**. I. 37; C. **1914**. I. 1167) gefundenen Wert. Die Vff. weisen darauf hin, daß die früher von ihnen benutzte Methode von LANGMUIR viel bequemer und ebenso zuverlässig ist, wie die von den englischen Autoren benutzte. (Gazz. chim. ital. **46**. I. 368—70. 18/5.) POSNER.

O. Bailly, *Über die Konstitution der durch teilweise Hydrolyse des Eier- und Gehirnlecithins entstehenden Glycerophosphorsäure.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. **1915**. I. 1300.) Nachzutragen ist folgendes: Das l. c. bezüglich der Konstitution der Glycerophosphorsäure des Eierlecithins Gesagte gilt auch für die durch Hydrolyse des Gehirnlecithins gewonnene Glycerophosphorsäure. — Es liegt kein Grund vor, in der Therapie ausschließlich die sich vom krystallinischen Natrium-β-glycerophosphat ableitenden krystallinischen Salze zu verwenden, da sich im Organismus beide Glycerophosphorsäuren finden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **11**. 204—13. 15/5. 1915.) DÜSTERBEHN.

S. Gabriel, *Zur Kenntnis des Isopropylamins.* Das *Oxyisopropylamin*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, wird neben Isopropylamin durch Reduktion des Acetylcarbinoloxims, $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot OH$, mittels Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lsg. unter Eiskühlung erhalten. — *HCl-Salz*, $C_3H_{10}ONCl$. Hygroskopische Blättchen aus absol. A. + Aceton; schm. bei 86—87,5° zu einer schaumigen Fl. — *$PtCl_4$-Salz*, $C_6H_{20}O_2N_2PtCl_6$. Bräunlichgelbe, meist sechseckige Blättchen, F. 199° bis 199° (Zers.); sll. in W., unl. in absol. A. — *Phenyloxyisopropylthioharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_3$. Aus dem Chlorhydrat, n-NaOH, Phenylsenföl und etwas A. Prismen oder Rhomboeder aus W.; F. 141—142°; unl. in verd. SS l. in rauchender HCl. — *Phenylpropylen ψ-thioharnstoff* (s. Formel). Beim Erhitzen des Phenyloxyisopropylthioharnstoffs mit rauchender HCl im Rohr auf 100°. Nadeln aus PAe. F. 91°; sll. in A. Gibt mit Pikrinsäure, AuCl$_3$ und $PtCl_4$ krystallisierende Salze. — Erhitzt man das salzsaure Oxyisopropylamin mit rauchender HBr im Rohr auf 100°, so erhält man das sehr zerfließliche *Bromhydrat des Bromisopropylamins*, $CH_3Br \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. — *Pikrat des Bromisopropylamins*, $C_3H_8NBr, C_6H_3O_7N_3$. Gelbe, rhombische Platten, F. 145—146°. — Dasselbe Oxy-, bezw. Bromisopropylamin läßt sich auch aus dem 1-Oxy-2-chlorpropan, bezw. dessen Acetylderivat nach der Phthalimidmethode darstellen, worüber später be-



richtet werden soll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2120—23. 23/9. [8/8.] Berlin. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Emil Fischer, *Isomerie der Polypeptide.* Es wird vom Vf. versucht, die gegebenen Möglichkeiten der Isomerie der Polypeptide unter Beschränkung auf die 19 bisher als Spaltungsprodd. der Proteine mit Sicherheit beobachteten Aminosäuren zu berechnen. Ohne hier auf die Einzelheiten eingehen zu können, sei bemerkt, daß ein Protein, welches z. B. aus 30 Mol. Aminosäuren besteht, von denen 18 untereinander verschieden sind, in $1{,}28 \cdot 10^{-27}$ Isomeren existieren kann, wenn man annimmt, daß 2, ferner 3 u. 3, dann 4 und endlich 5 Aminosäuren untereinander gleich sind. Hierbei ist die Tautomerie der Peptidgruppe nicht berücksichtigt. Ferner ist angenommen, daß die Verkettung der Aminosäuren nur in der einfachen Weise erfolgt ist, wie es bei den Monoaminomonocarbonsäuren geschieht. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1916**. 990—1008.) DÜSTERBEHN.

U. Lombroso, *Über enzymatische Wirkung von Blut und Glucose. III. Zersetzung und Kondensation von Glucose durch Blut, welches mit oder ohne Glucose im überlebenden Darm kreist.* (II. Mitteilung vgl. S. 561.) Kreist glucosehaltiges Blut im überlebenden Hundedarm, so geht der Glucosegehalt zurück, und zwar macht sich hier die glucolytische Wrkg. des Blutes noch viel stärker bemerkbar als in der überlebenden Pankreasdrüse. Kondensation der Glucose konnte in merklichen Mengen nicht festgestellt werden, dagegen findet Glucosebindung statt, wenn das Blut nach dem Durchgang durch den Darm mit Glucose versetzt wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. II. 41—46. [22/6.].) GRIMME.

M. Busch, *Stereochemische Studien an Hydrazonen von Dithiokohlensäureestern.* II. (I. Mitt.: Journ. f. prakt. Ch. [2] **93**. 25; C. **1916**. I. 664.) Gleich den Diphenylsemicarbazonen gemischter Dithiokohlensäureester (l. c.) existieren auch die einfachen Semicarbazone und deren Monophenylderivate in zwei stereoisomeren Formen. Während aber die Diarylverbb. mit Alkali sehr leicht Mercaptan abspalten und zu Triazolonthioäthern kondensiert werden, sind die einfachen Semicarbazone sehr widerstandsfähig gegen Alkali. In dieser Hinsicht sollten nun auch die Thiosemicarbazone, $NH \cdot CS \cdot NH \cdot N : C(SR')(SR'')$, untersucht werden. Der hierfür zunächst nötige *Thiosemicarbaziddithiocarbonsäuremethylester*, $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2CH_3$, konnte aus Dithiocarbazinsäuremethylester und Rhodankalium nicht gewonnen werden, weil er sich sofort zu dem *Monomethyläther des Thiobiazolondithiols* (I.) kondensiert. Auch aus Thiosemicarbazid selbst mit Schwefelkohlenstoff und Jodmethyl entsteht der gewünschte Ester nicht; vielmehr werden stets zwei Methylgruppen aufgenommen. Die entstehende Verb. hat wahrscheinlich die Konstitution $NH_2 \cdot C(SCH_3) : N \cdot NH \cdot CS_2CH_3$. Sie kondensiert sich leicht zu *Aminothiobiazolthiomethan* (II.) und kann auch noch ein drittes Alkyl aufnehmen. Diese Trialkylderivate sollen später untersucht werden. Mit Phenylsenföl vereinigt sich der Dithiocarbazinsäuremethylester glatt zu *Phenylthiosemicarbaziddithiocarbonsäuremethylester*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2CH_3$. Derselbe geht sehr leicht in *Anilinothiobiazolthiomethan* (III.) über. Aus dem genannten Methylester konnte zwar durch Benzylierung das Thiosemicarbazon, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot N : C(SCH_3)(SC_7H_7)$, nicht erhalten werden, sondern es entsteht durch Abspaltung von Methylmercaptan der *Benzyläther des Anilinothiobiazolthiols* (IV.), doch zeigten die Verss., daß hier ähnliche Verhältnisse obwalten wie beim Diphenylsemicarbazon. Bei der Methylierung des Benzylesters entsteht nämlich unter Austritt von Benzylmercaptan das schon erwähnte Anilinothiobiazolthiomethan (II.). Es müssen also intermediär die beiden stereoisomeren Formen V. und VI. entstanden sein, die außerordentlich

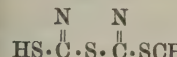
labil sind. Während die Diphenylsemicarbazone der Dithiokohlensäureester bei der Mercaptanabspaltung in Triazolderivate übergehen, zeigt sich bei den Thiosemicarbazonen die Tendenz zur Thiobiazolbildung, so sehr, daß diese Verbb. als solche nicht zu fassen sind. Es entspricht dies der bekannten Erfahrung, daß Thioharnstoffe mit Vorliebe in der Isoform reagieren.

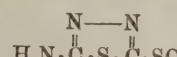
Experimentelles. (Bearbeitet von **Ferd. Biehler.**) I. Semicarbazone gemischter Dithiokohlensäureester. *Semicarbazidditbiocarbonsäuremethylester*, $C_3H_7ON_3S_2 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2CH_3$. Aus Semicarbazid mit Schwefelkohlenstoff und alkoh. KOH und darauffolgende Behandlung des entstehenden K-Salzes mit Methyljodid. Farblose Nadeln aus W., F. 191—192° unter Zers.; l. in sd. Eg., wl. in A., unl. in Bzl., Ä., Chlf., Lg. — *Semicarbazidditbiocarbonsäurebenzylester*, $C_9H_{11}ON_3S_2 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2C_7H_7$. Analog dem Methylester mit Benzylchlorid. Weiße Nadeln aus A., F. 152—153° unter Zers.; ll. in sd. A., wl. in Ä., Bzl., Chlf., swl. in W. — *Semicarbazidditbiocarbonsäure-p-nitrobenzylester*, $C_9H_{10}O_3N_4S_2 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2C_7H_6NO_2$. Analog dem Methylester mit p-Nitrobenzylchlorid. Gelbliche Nädelchen aus A., F. 176—177° unter Zers.; l. in sd. A. und Eg., zwl. in W., swl. in Ä. und Bzl. Gelb l. in Alkali. — *Semicarbazon des Dithiokohlensäuredi-p-nitrobenzylesters*, $C_{16}H_{15}O_5N_5S_2 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(SC_7H_6NO_2)_2$. Als Nebenprod. bei der Darst. vorstehender Verb. Gelbe Prismen aus Pyridin + A., F. 150—151°; swl. in A., Ä., Bzl., wl. in Chlf., ll. in Pyridin. — *Semicarbazon des Dithiokohlensäuremethylbenzylesters*, $C_{10}H_{13}ON_3S_2 =$ VII. ($R' = CH_3$, $R'' = C_7H_7$). Aus Semicarbazidditbiocarbonsäuremethylester und Benzylchlorid. Farblose Nadelbüschel aus A., F. 98°; ll. in A., Bzl., Chlf., zwl. in Ä. — Hydrochlorid. Farblose Nadeln oder Säulen, F. 121—122°. Wird durch W. zerlegt. — K-Salz. Blättchen. Wird durch viel W. zerlegt. — *Semicarbazon des Dithiokohlensäurebenzylmethylesters*, $C_{10}H_{13}ON_3S_2 =$ VII. ($R' = C_7H_7$, $R'' = CH_3$). Aus Semicarbazidditbiocarbonsäurebenzylester und Methyljodid. Weiße Drusen aus A. oder Bzl. + PAe., F. 82—83°. Beide Isomeren sind sehr beständig gegen Alkali. Sterische Umlagerung konnte nicht erreicht werden. — *Semicarbazon des Dithiokohlensäuremethyl-p-nitrobenzylesters*, $C_{10}H_{12}O_3N_4S_2 =$ VII. ($R' = CH_3$, $R'' = C_7H_6NO_2$). Aus Semicarbazidditbiocarbonsäuremethylester und p-Nitrobenzylchlorid. Citronengelbe Prismen oder Nadeln aus A., F. 168°; zwl. in A., Bzl., Chlf., ll. in sd. Eg. Die Lsgg. sind farblos. Dunkelgelb l. in alkoh. KOH, beim Erwärmen braunrot. — *Semicarbazon des Dithiokohlensäure-p-nitrobenzylmethylesters*, $C_{10}H_{12}O_3N_4S_2 =$ VII. ($R' = C_7H_6NO_2$, $R'' = CH_3$). Aus Semicarbazidditbiocarbonsäure-p-nitrobenzylester und Methyljodid. Hellgelbe Nadelbüschel, F. 152°. Etwas leichter l. als das Isomere. Die Lsgg. sind farblos; l. in alkoh. KOH mit gelber, nach einiger Zeit roter Farbe. — Beide Isomeren liefern mit Mineralsäure *Dithiokohlensäuremethyl-p-nitrobenzylester*, $C_9H_9O_3NS_2 = CH_3S \cdot CO \cdot SC_7H_6NO_2$. Fast farblose Nadeln oder Säulen aus A., F. 69—70°; sll. in Bzl., ll. in Ä. und sd. A., wl. in PAe. Dunkelgelb l. in alkoh. KOH, beim Erwärmen dunkelrot unter Zerfall.

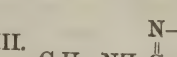
II. Phenylsemicarbazone von Dithiokohlensäureestern. *Phenylsemicarbazidditbiocarbonsäuremethylester*, $C_9H_{11}ON_3S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2CH_3$. Aus Dithiocarbazinsäuremethylester und Phenylcyanat. Weiße, gefiederte Nädelchen aus A. Erweicht gegen 186°, F. 190° unter Zers., l. in wss. Alkali, wl. in A. und Chlf., zll. in Eg., swl. in Bzl. und Ä., wl. in sd. W. — *Phenylsemicarbazidditbiocarbonsäurebenzylester*, $C_{15}H_{15}ON_3S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2C_7H_7$. Aus Dithiocarbazinsäurebenzylester und Phenylcyanat. Weiße Nadeln. Erweicht bei 183°, F. 184° unter Zers — *Phenylsemicarbazon des Dithiokohlensäuremethylbenzylesters*, $C_{16}H_{17}ON_3S_2 =$ VIII. ($R' = CH_3$, $R'' = C_7H_7$). Aus Phenylsemicarbazidditbiocarbonsäuremethylester und Benzylchlorid. Farblose Nadeln aus A., F. 146 bis 147°, ll. in w. Bzl., zwl. in A., wl. in Ä. — *Phenylsemicarbazon des Dithio-*

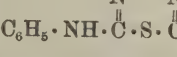
kohlensäurebenzylmethylesters, $C_{16}H_{17}ON_3S_2$ = VIII. (R′ = C_7H_7, R″ = CH_3). Aus Phenylsemicarbaziddithiocarbonsäurebenzylester und Methyljodid. Farblose Nadeln oder Prismen aus Bzl. + PAe., F. 156—157°. Beide Formen sind beständig gegen Alkali. Im Schmelzfluß scheint bei beiden Umlagerung bis zu einem Gleichgewicht einzutreten.

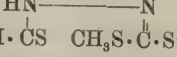
III. Derivate der Thiosemicarbaziddithiocarbonsäure. *Dithiocarbazinsäuremethylester*, $NH_2 \cdot NH \cdot CS_2 \cdot CH_3$. — Hydrochlorid, $C_3H_6N_2S_2, 2HCl$, Weiße Prismen, sll. in W. und A., F. 165—166° unter Zers. Liefert mit Rhodankalium *Thiobiazoldithiolmonomethyläther*, $C_3H_4N_2S_3$ (I.). Farblose Nadeln aus verd. A., Blätter aus Bzl., F. 136°, ll. in w. A. und Bzl., l. in sd. W., swl. in PAe., ll. in Ammoniak. — *Disulfid*, $(C_3H_3N_2S_3)_2$. Aus vorstehender Verb. mit Jodjodkalium. Citronengelbe Prismen aus Chlf. + A., F. 77—78°, ll. in Bzl. und Chlf., zwl. in A. und Ä. — *Thiobiazoldithioldimethyläther*. Aus dem Monomethyläther mit Methyljodid und alkoh. Alkali. Ziemlich dünnflüssiges Öl. Die von ZIEGELE (Journ. f. prakt. Ch. [2] **60**. 42) als Dimethyläther beschriebene Verb. war der Monomethyläther. — *Thiobiazoldithiolmethyl-p-nitrobenzyläther*, $C_{10}H_9O_2N_3S_3$ (IX.). Analog mit p-Nitrobenzylchlorid. Gelbliche Blätter oder Nadeln aus A., F. 115—116°, ll. in Bzl., Chlf., zwl. in A., wl. in Ä. — *Verb.* $C_4H_9N_3S_3$ = $NH_2 \cdot C(SCH_3) : N \cdot NH \cdot CS_2CH_3$ (?). Aus Thiosemicarbazid mit Schwefelkohlenstoff, alkoh. KOH u. Methyljodid. Farblose Prismen aus Bzl., F. 101—102°. Gegen 120° Zers.; ll. in w. A., Bzl., Chlf., wl. in Ä. u. PAe. Spaltet beim Kochen mit A. oder Bzl. leicht Methylmercaptan ab. — K-Salz, Krystalle, ll. in W. Liefert beim Erhitzen mit A., Bzl. oder sehr verd. Mineralsäure *Aminothiobiazolthiomethan*, $C_3H_5N_3S_2$ (II.). Farblose Nadeln oder Prismen aus W., F. 177—178°, ll. in A. und sd. W., wl. in Bzl., unl.

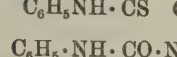
I. 

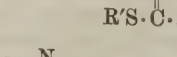
II. 

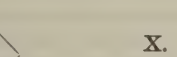
III. 

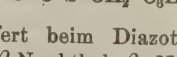
IV. 

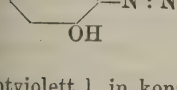
V. 

VI. 

VII. 

VIII. 

IX. 

X. 

in PAe. Liefert beim Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol *β-Naphtholazothiobiazolthiomethan*, $C_{13}H_{10}ON_4S_2$ (X.). Carminroter Nd. Braunrote, metallisch grün schimmernde Nädelchen, F. 167°, ll. in w. Bzl., zwl. in A. Die Lsgg. sind gelbrot. Rotviolett l. in konz. H_2SO_4. Die Verb. $C_4H_9N_3S_3$ liefert mit Methyljodid u. Alkali anscheinend das *S-Methylthiosemicarbazon des Dithiokohlensäuredimethylesters*, $C_5H_{11}N_3S_3$ = $NH_2 \cdot C(SCH_3) : N \cdot N : C(SCH_3)_2$. Farblose Prismen aus verd. A. oder Bzl. + PAe., F. 59—60°. Hydrochlorid, ll. in W. Gibt beim Erwärmen mit Lauge leicht Mercaptan ab. Mit p-Nitrobenzylchlorid liefert die Verb. $C_4H_9N_3S_3$ anscheinend analog das *S-Methylthiosemicarbazon des Dithiokohlensäuremethyl-p-nitrobenzylesters*, $C_{11}H_{14}O_2N_4S_3$ = $NH_2 \cdot C(SCH_3) : N \cdot N : C(SCH_3)(SCH_2 \cdot C_6H_4NO_2)$ (?). Gelbliche Blättchen aus A., F. 95—96°, ll. in w. A., Bzl., Ä., Chlf., swl. in PAe. Bildet mit HCl und H_2SO_4 gut krystallisierende Salze. — $C_{11}H_{14}O_2N_4S_3, H_2SO_4$. Weiße Nädelchen, F. 177° unter Zers. Wird durch W. zerlegt. — *Phenylthiosemicarbazid-*

dithiocarbonsäuremethylester, $C_9H_{11}N_3S_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2CH_3$. Aus Dithiocarbazinsäuremethylester und Phenylsenföl in w. A. Farblose Blättchen aus Methylalkohol, F. 136—137° unter Zers., l. in sd. Methylalkohol, zwl. in A., wl. in Bzl. Liefert beim Kochen mit A. oder Alkali *Anilinothiobiazolthiomethan* (III.). Weiße Nadeln oder Prismen aus Bzl., F. 126—127°. — *Phenylthiosemicarbaziddithiocarbonsäurebenzylester*, $C_{15}H_{15}N_3S_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS_2CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus Dithiocarbazinsäurebenzylester und Phenylsenföl in w. A. Farblose, quadratische Blättchen, F. 132° unter Zers., ll. in Methylalkohol, zwl. in A., wl. in Bzl. Liefert beim Kochen mit A. oder Alkali *Anilinothiobiazolthiolbenzyläther*, $C_{15}H_{13}N_3S_2$ (IV.). Farblose Prismen aus Bzl. + PAe., F. 141°. Entsteht auch aus Phenylthiosemicarbaziddithiocarbonsäuremethylester u. Benzylchlorid bei Ggw. von Pottasche in verd. A. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **93**. 339—62. 17/7. Erlangen. Lab. f. angew. Chemie d. Univ.) POSNER.

Jan Zawidzki und **Tadeusz Mieczyński**, *Über die Verseifungsgeschwindigkeit des Kaliumcyanids in wässerigen Lösungen.* Vff. haben die Kinetik der *Selbstverseifung des Kaliumcyanids* in wss. Lsgg. bei 100, 110 und 120° studiert und sind zu folgenden Schlüssen gekommen: 1. Die Rk. $KCN + 2H_2O = HCOOK + NH_3$ verläuft in verd. wss. Lsgg. (von 0,25—2,0-molar) nach der Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung. — 2. Ihr Temperaturkoeffizient ist normal und beträgt für 100—110° etwa 2,26 und für 110—120° etwa 2,06. — 3. Die Ggw. eines Überschusses der Zersetzungsprodd. (NH_3 und HCOOK), sowie anderer Salze und Basen übt keinen merklichen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Verseifungsprozesses aus. — 4. Schwach beschleunigend wirken Zusätze von organischen SS. — 5. Einen bedeutend stärker beschleunigenden Einfluß üben Alkohole, insbesondere das Glycerin, aus. Dieser Einfluß scheint durch Zwischen- und Nebenrkk. bedingt zu sein. (Kosmos [Lemberg] **38**. 1366—75. April 1914. Dublany. Chem. Lab. d. Landw. Hochschule.) V. ZAWIDZKI.

Karl Lederer, *Darstellung halogensubstituierter Tellurverbindungen.* Wie der Vf. (LIEBIGS Ann. **391**. 326; C. **1912**. II. 1541) gefunden hat, werden das Diphenyltelluroniumdichlorid und das entsprechende Dibromid beim Erhitzen auf höhere Temp. nicht in halogensubstituierte Telluride übergeführt; die beiden Halogenatome bleiben fest an das Telluratom gebunden. Das *Di-p-chlorphenyltellurid* läßt sich aber durch Einw. von p-Chlorphenylmagnesiumbromid auf Tellurdibromid erhalten und in Form seines Dibromids isolieren. In analoger Weise wird die entsprechende bromsubstituierte Verbindung gewonnen. — *Di-p-chlorphenyltelluroniumdibromid*, $(C_6H_4Cl)_2TeBr_2$. Man setzt $TeBr_2$ mit einer äth. Lsg. von p-Chlorphenylmagnesiumbromid um und behandelt das durch Zerlegung des Reaktionsprod. mit W. erhaltene Tellurid mit Br in äth. Lsg. Krystalle aus Bzl. + Bzn., beginnt gegen 180° zu sintern; schm. zwischen 184 und 185°; l. in Bzl., Chlf., CS_2; ll. in w. CCl_4; swl. in Alkohol, fast unl. in Bzn. — *Di-p-bromphenyltelluroniumdibromid*, $(C_6H_4Br)_2FeBr_2$. Man setzt die aus p-Dibrombenzol und Mg in absol. Ä. in Ggw. von J erhaltene GRIGNARDsche Lsg. mit $TeBr_2$ um und behandelt nach der Zus. durch W. das Reaktionsprod. in äth. Lsg. mit Br. Gelbe Nadeln aus Bzl. und Bzn.; sintert von 192° an; schm. bei 195—196°; sll. in Bzl. u. CCl_4; l. in Chlf. und CS_2; swl. in A.; fast unl. in Bzn. — *p-Bromphenyl-p'-bromdiphenyllyltelluroniumdibromid*, $C_6H_4Br \cdot TeBr_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4Br$. Entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des Di-p-bromphenyltelluroniumdibromids. Gelblich; schm. nicht bis 260°; unl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2002—5. 23/9. [31/7.] Brüssel.) SCHMIDT.

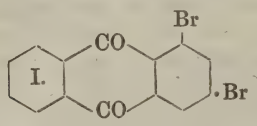
D. E. Tsakalotos, *Über das Terpentin und das Terpentinöl der Aleppokiefer von Attika.* Das nahezu weiße Terpentin lieferte 21,4% Öl, 70,8% Trockenrück-

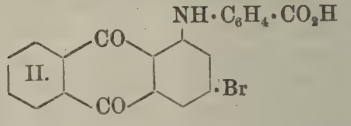
stand, 4,5% feste Verunreinigungen, 3,3% W. und Verlust. Das Öl, Kp. 155 bis 156°, $D.^{25}$ 0,8543—0,8546, $[\alpha]_D^{25} = +46,8$ bis $+47,2°$, $n_D^{25} = 1,4636—1,4638$, bestand aus nahezu reinem *d-Pinen*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **11**. 70—72. 15/2. 1915. Athen.) DÜSTERBEHN.

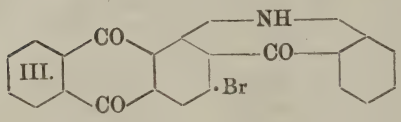
Fritz Ullmann und **Oskar Eiser**, *Über 1,3-Dibromanthrachinon*. Das *1,3-Dibromanthrachinon* (I.) wird sowohl aus dem 1-Aminoanthrachinon, als auch aus dem 2-Aminoanthrachinon durch energische Bromierung u. Entamidierung der erhaltenen Bromderivate gewonnen. In ihm ist das Bromatom in Stellung 1 sehr beweglich. So entsteht mit Anilin das *3-Brom-1-anilinoanthrachinon*, mit p-Toluolsulfamid das *3-Brom-1-p-toluolsulfaminoanthrachinon* und mit Anthranilsäure die *3-Brom-1-anthrachinonylanthranilsäure* (II.), die sich leicht in das entsprechende *Acridon* (III.) überführen läßt. Letzteres nimmt auch mit überschüssigem Brom nur ein Brom auf. Beim Erhitzen des 1,3-Dibromanthrachinons mit Naturkupfer C in Nitrobenzol erhält man *3,3'-Dibrom-1,1'-dianthrachinonyl* (IV.). Bei höherer Temp. gelingt es auch, das in 3-Stellung befindliche Bromatom des 1,3-Dibromanthrachinons in Rk. zu bringen. So bildet sich mit Kaliumphenolat in sd. Phenol das *1,3-Diphenoxyanthrachinon*. 1-Aminoanthrachinon gibt mit dem Dibromderivat das *α,α'-Dianthrachinonyl-1,3-diaminoanthrachinon* (V.). — 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon liefert bei der Umsetzung mit p-Tolylmercaptan das *3-Brom-2-amino-1-anthrachinonyl-p-thiokresol* (VI.), das mit Formaldehyd und konz. H_2SO_4 eine *Verb.* $C_{22}H_{14}O_2NBrS$ liefert, der wahrscheinlich die Formel VII. zukommt. Bei der Kondensation des Dibromaminoanthrachinons mit Anthrachinon-1-mercaptan entsteht, wie I. und F. ULLMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 832; C. **1912**. I. 1379) gezeigt haben, das *3-Brom-1,2,1',2'-dianthrachinonylthiazin* (VIII.), das auch bei der Verwendung von Dianthrachinonyldisulfid oder Anthrachinonrhodanid an Stelle des Anthrachinonmercaptans erhalten wird. — Das 2,4-Dibrom-1-aminoanthrachinon, dessen in der 4-Stellung befindliches Bromatom besonders beweglich ist, wird beim Erhitzen mit Anilin in schwefelsaurer Lsg. zu *2-Brom-1-aminoanthrachinon* (IX.) reduziert. Durch Behandeln des 2,4-Dibromaminoanthrachinons mit Toluolsulfamid und darauffolgende Verseifung entsteht das 1,4-Diamino-2-bromanthrachinon, durch Kondensation mit Anthranilsäure die *4-Amino-3-brom-1-anthrachinonylanthranilsäure* (DRP. 256626; C. **1913**. I. 975), welche mittels Chlorsulfosäure in das *4-Amino-3-brom-1,2-anthrachinonacridon* (X.) umgewandelt wird. Bei der Einw. von Kaliumphenolat auf das 2,4-Dibromaminoanthrachinon entsteht als Hauptprod. das *1-Amino-2,4-diphenoxyanthrachinon* (XI.) neben geringen Mengen eines blauen Körpers, der sich aus der letztgenannten Verb. durch Oxydation bildet und als *4-Phenoxy-2,1-anthrachinonphenoxazin* (XII.) anzusprechen ist.

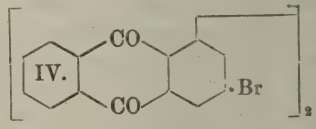
1,3-Dibromanthrachinon (I.). Man diazotiert 2,4-Dibrom-1-aminoanthrachinon oder besser 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon in Schwefelsäure mittels $NaNO_2$ bei 20° und behandelt das Diazoniumsulfat in A. mit Kupferoxydulpaste. Kanariengelbe Nadeln aus Eg., F. 210° (korr.); swl. in Lg., A., Ä., leichter l. in Bzl. und Essigsäure; ll. in Pyridin und Nitrobenzol; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Rk. — *3-Brom-1-p-toluolsulfaminoanthrachinon*, $C_{14}H_6O_2Br \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$. Aus 1,3-Dibromanthrachinon und p-Toluolsulfamid in sd. Amylalkohol in Ggw. von wasserfreiem K-Acetat u. etwas Cu-Acetat. Grünstichig gelbe Nadeln aus Bzl.; F. 227°; swl. in der Siedehitze in Ä. und A., ll. in Bzl. und Eg. — *3-Brom-1-aminoanthrachinon*, $C_{14}H_6O_2Br \cdot NH_2$. Aus dem Toluolsulfaminoderivat mittels konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade. Rote Nadeln aus Toluol; F. 243°; swl. in h. Ä. und h. A.; wl. in Bzl. und Eg.; sll. in Nitrobenzol und Pyridin. — *Acetylderivat*, $C_{16}H_{10}O_3NBr$. Aus dem Amin u. sd. Essigsäureanhydrid. Gelbe Nadeln aus Essigsäure; F. 214° (korr.), swl. in Ä. und A., leichter l. in der Wärme in Toluol und Essigsäure mit

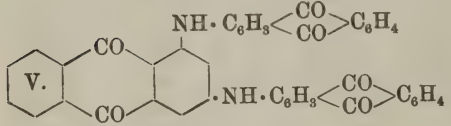
gelber Farbe. — *1-Anilino-3-bromanthrachinon*, $C_{14}H_6O_2Br \cdot NH \cdot C_6H_5$. Beim Kochen von 1,3-Dibromanthrachinon mit Anilin in Ggw. von wasserfreiem K-Acetat und etwas Cu-Acetat. Rote Nadeln aus Essigsäure; F. 175° (korr.); wl. in Ä. und Lg.; ll. in h. A., Bzl. und Eg. mit roter Farbe; die grüne Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen violett. — *3-Brom-1-anthrachinonylanthranilsäure* (II.). Aus 1,3-Dibromanthrachinon u. Anthranilsäure in sd. Amylalkohol in Ggw. von wasserfreiem K-Acetat, etwas Naturkupfer C u. etwas Cu-Acetat. Ziegelrote, glänzende Nadeln aus Essigsäure, F. 271° (korr.); fast unl. in Ä. und Lg.; swl. in der Siedehitze in A. und Bzl.; wl. in Essigsäure; sll. in Nitrobenzol; l. in Pyridin mit orangeroter Farbe. Die Alkalisalze sind blauviolett und wl. Die grüne Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen braunrot.

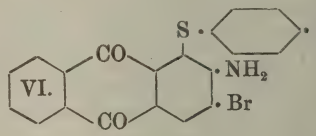


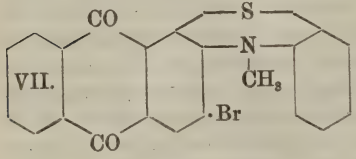


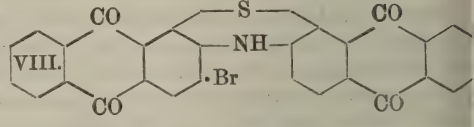


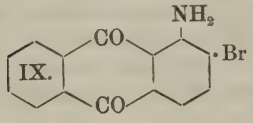


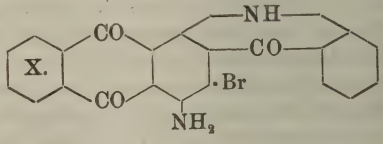


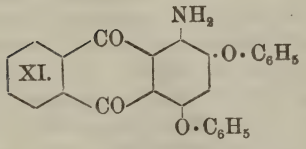


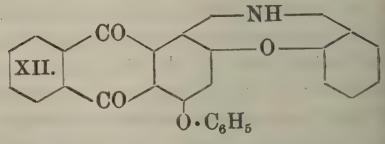












3-Bromanthrachinon-2,1-acridon (III.). Man führt die Bromanthrachinonyanthranilsäure in sd. Toluol mittels PCl_5 in das Säurechlorid über und erwärmt dieses mit Nitrobenzol. Rotviolette, glänzende Nadeln aus Nitrobenzol; F. 303° fast unl. in Lg., Ä., A., spurenweise l. in Toluol und Essigsäure mit rotvioletter Farbe; l. in h. Pyridin, ll. in Nitrobenzol; l. in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe. Mit Natronlauge und Hydrosulfit entsteht eine tiefviolett gefärbte Küpe. Baumwolle wird in gleichen Tönen angefärbt, die beim Verhängen erst rot, dann

violett werden. — *Dibromanthrachinonacridon*, $C_{21}H_9O_3Br_2N$. Aus Bromanthrachinonacridon in Nitrobenzol mittels Br. Violettrote Nadeln; F. 298°; l. in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe; etwas leichter l. in Pyridin und Nitrobenzol als das Ausgangsmaterial. Die Färbung auf Baumwolle ist gleichfalls rotstichiger. — *3,3'-Dibrom-1,1'-dianthrachinonyl* (IV.). Aus dem 1,3-Dibromanthrachinon in sd. Nitrobenzol in Ggw. von Naturkupfer C. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 395°; fast unl. in Ä., A. u. Essigsäure; in der Wärme swl. in Toluol und Pyridin, ll. in Nitrobenzol; l. in konz. H_2SO_4 mit citronengelber Farbe. — *1,3-Diphenoxyanthrachinon*, $C_{14}H_6O_2(O \cdot C_6H_5)_2$. Aus 1,3-Dibromanthrachinon u. K-Phenolat in sd. Phenol in Ggw. von etwas Naturkupfer C. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 167°; swl. in Lg. und Ä., wl. in A., ll. in Bzl. und Essigsäure; l. in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe. — *α,α'-Dianthrachinonyl-1,3-diaminoanthrachinon* (V.). Beim Erhitzen von 1,3-Dibromanthrachinon mit 1-Aminoanthrachinon und Naphthalin auf 220—230° in Ggw. von Kaliumacetat und etwas Kupferacetat. Ziegelrote Blättchen aus Nitrobenzol; schm. nicht bis 400°; swl. in sd. Pyridin und sd. Nitrobenzol, sonst unl. Die grünblaue Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen schmutzigbraun.

3-Brom-2-amino-1-anthrachinonyl-p-thiokresol (VI.). Aus 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon, p-Thiokresol und Pottasche in sd. Amylalkohol. Rote, dichroitische Krystalle aus Eg., F. 188° (korr.); swl. in h. A.; ll. in Bzl. u. Eg. mit roter Farbe. Die rotbraune Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich bei schwachem Erwärmen grün. Färbt sich mit $FeCl_3$ in Nitrobenzol blau. — *N-Methyl-3-brom-1,2-anthrachinonyl-1,2,4'-methylphenthiazin* (VII.). Aus der eben beschriebenen Verb. in Eg. mittels 40%ig. Formaldehydlsg. u. konz. H_2SO_4. Grünstichig gelbe, glänzende Nadeln aus Nitrobenzol; F. 327°; unl. in Lg., Ä., A., Essigsäure; wl. in h. Toluol; leichter l. in h. Pyridin; sll. in sd. Nitrobenzol mit gelbgrüner Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit braunroter Farbe. Die Küpe ist rotviolett gefärbt, Baumwolle zieht mit der gleichen Farbe auf, die beim Verhängen in Gelb umschlägt. — *3-Brom-1,2-1,2-dianthrachinonylthiazin* (VIII.). Aus 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon mittels 1,1-Dianthrachinonyldisulfid oder Anthrachinon-1-rhodanid in sd. Nitrobenzol in Ggw. von Pottasche. — *1,1-Dianthrachinonyldisulfid* (Gattermann, Liebigs Ann. **393**. 138; C. **1913**. I. 416). Aus Anthrachinon-1-mercaptan mit $FeCl_3$ in essigsaurer Lsg. Schm. bei 359°. — *1-Amino-2,4-dibromanthrachinon*, $C_{14}H_7O_2NBr_2$ (DRP. 115048; C. **1900**. II. 1093). Beim allmählichen Hinzufügen einer Lsg. von Br in Nitrobenzol zu einer 150—160° warmen Lsg. von 1-Aminoanthrachinon in Nitrobenzol. Feurigrote Nadeln aus Toluol, F. 226°; swl. in A. und Ä.; wl. in h. Bzl. und Eg.; sll. in Nitrobenzol und Pyridin. — *2-Brom-1-aminoanthrachinon* (IX.) (DRP. 160169; C. **1905**. I. 1447). Beim Erhitzen der Dibromverb. mit H_2SO_4 (D. 1,85) und Anilin auf 160—190°. Orangerote Nadeln aus Eg.; F. 182°; swl. in Lg. u. Ä.; wl. in Bzl., ll. in Toluol u. Eg. in der Siedehitze. — *1-Amino-2-brom-4-p-toluolsulfaminoanthrachinon*, $C_{14}H_5O_2Br(NH_2) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$. Aus 1-Amino-2,4-dibromanthrachinon und p-Toluolsulfamid in sd. Amylalkohol in Ggw. von geschm. K-Acetat u. etwas Cu-Acetat. Rötlichbraune, glänzende Krystallblätter aus Toluol; fast unl. in Ä., A., Lg.; zl. in der Wärme in Bzl. und Eg.; sll. in w. Pyridin und w. Nitrobenzol; l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe, die beim Erwärmen in Schmutzigviolett umschlägt. — *1,4-Diamino-2-bromanthrachinon*, $C_{14}H_9O_2N_2Br$. Beim Erwärmen der eben beschriebenen Toluolsulfaminoverb. mit konz. H_2SO_4. Metallisch glänzende, blauviolette Krystalle aus Toluol; F. 234°; fast unl. in Lg.; swl. in A., wl. in Toluol und Essigsäure; l. in Pyridin mit violetter Farbe. — *4-Amino-3-brom-1-anthrachinonylanthranilsäure*, $C_{21}H_{13}O_4N_2Br$. Aus 1-Amino-2,4-dibromanthrachinon und Anthranilsäure in sd. Amylalkohol in Ggw. von K-Acetat, etwas Naturkupfer C und Cu-Acetat. Blaue Nadeln aus Eg., F. 276°; unl. in Lg. und Ä.; swl. in A., sd. Toluol, sd. Xylol und h. Essigsäure mit rotvioletter Farbe;

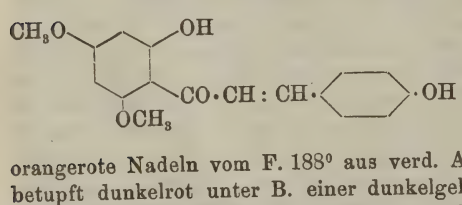
ll. in Pyridin mit kornblumenblauer Farbe und in h. Nitrobenzol mit blauvioletter Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit kornblumenblauer Farbe, die beim Erwärmen in Rotbraun umschlägt. — *4-Amino-3-brom-1,2-1',2'-anthrachinonacridon* (X.). Aus der eben beschriebenen Verb. mittels Chlorsulfosäure. Glänzende, dunkelblaue Nadeln aus Nitrobenzol; schm. oberhalb 400°; l. in sd. Nitrobenzol mit blauer Farbe; sonst unl. Die Küpe ist violettbraun; Baumwolle wird in gleichen Tönen angefärbt, die beim Verhängen blau werden. — *1-Amino-2,4-diphenoxyanthrachiaon* (XI.). Entsteht neben dem Phenoxyanthrachinonphenoxazin, wenn man geschmolzenes Phenol mit wasserfreiem K-Acetat und KOH bis zur Entfernung des Reaktionswassers erhitzt, etwas Cu-Acetat hinzufügt, in die h. Schmelze 1-Amino-2,4-dibromanthrachinon einträgt u. dann 4—6 Stdn. auf 180—190° erhitzt. Gelbe, glänzende Nadeln aus Bzl., F. 184°; swl. in sd. Ä. u. A.; ll. in sd. Toluol mit rotbrauner Farbe. — *4-Phenoxy-2,1-anthrachinon-2',1'-phenoxazin* (XII.). Glänzende, dunkelblaue Krystalle; F. 428°; swl. in sd. Pyridin, ll. in sd. Nitrophenol mit blauer Farbe; sonst unl.; l. in konz. H_2SO_4 mit olivgrüner Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2154 bis 2169. 23/9. [21/7.] Berlin. Technolog. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Em. Bourquelot, M. Bridel und **A. Aubry**, *Biochemische Synthese des β-Monoglucosids des gewöhnlichen Propylenglykols mit Hilfe von Emulsin.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] **11**. 105—10. 15/3. 1915. — C. **1915**. I. 898). DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot, M. Bridel und **A. Aubry**, *Biochemische Synthese des β-Mono-d-galaktosids des Äthylenglykols.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] **11**. 201—4. 15/5. 1915. — C. **1915**. II. 408.) DÜSTERBEHN.

W. Mosimann und **J. Tambor**, *Versuche zur Synthese des Naringenins.* Vorläufige Mitteilung. Um die Richtigkeit der Ansicht von TUTIN (Journ. Chem. Soc. London **97**. 2062; C. **1911**. I. 151) zu prüfen, der das *Naringenin* als 2',4',6',4-Tetraoxychalkon betrachtet, versuchten die Vff., Acetophloroglucin mit p-Oxybenzaldehyd zu kondensieren, gelangten aber auf diesem Wege nicht zum Ziel. Auch der Vers., durch Entalkylierung verschiedener Alkyläther des 2',4',6',4-Tetraoxychalkons zum gesuchten Tetraoxychalkon zu gelangen, führte zunächst nicht zum gewünschten Ziel.

2',4,-Dioxy-4',6'-dimethoxychalkon (s. nebenstehende Formel), erhalten durch 24-stündiges Erhitzen einer alkoholischen Lsg. von Acetophloroglucindimethyläther u. p-Oxybenzaldehyd mit 50%ig. Kalilauge und Ansäuern der verd. k. Lsg. mit verd. HCl unter Kühlung; mkr. orangerote Nadeln vom F. 188° aus verd. A. u. Bzl.; färben sich mit konz. H_2SO_4 betupft dunkelrot unter B. einer dunkelgelben Lsg. — *Acetylverb.*, schwach gelbe Nadeln vom F. 147° aus Methylalkohol. — *2',4',6'-Trimethoxy-4-oxychalkon*, erhalten aus Phloracetophenontrimethyläther und p-Oxybenzaldehyd; goldgelbe Tetraeder vom F. 195—196° aus Methylalkohol; färben sich, mit konz. H_2SO_4 betupft, rot unter B. einer orangeroten Lsg. — *Acetylverb.*, schwach gelblich gefärbte Rhomboeder vom F. 108° aus Methylalkohol.



2'-Oxy-4',6',4-trimethoxychalkon gibt, in Eg. gelöst, bei 3-stdg. Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (1,49) auf dem kochenden Wasserbade, und nach Acetylierung des erhaltenen orangeroten, flockigen Einwirkungsprod. ein *Dimethoxydiacetoxychalkon*, weiße Nadeln vom F. 157° aus A. — *2',4',6',2,4-Pentamethoxychalkon*, erhalten durch Kondensation von Resorcylaldehyddimethyläther u. Phloracetophenontrimethyläther mit 50%ig. Kalilauge; schwach gelbe Krystalle vom F. 127°; färbt

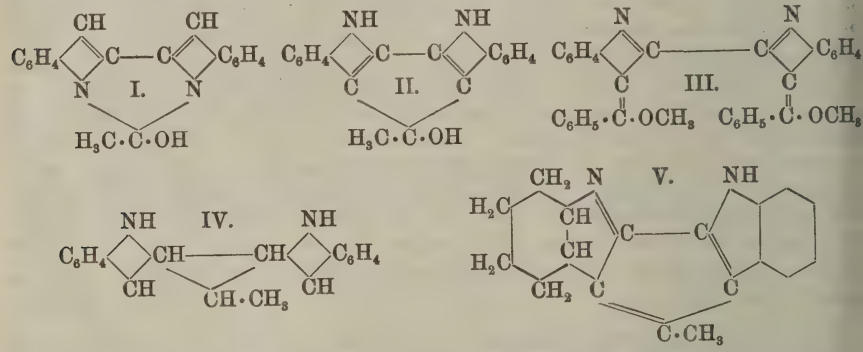
sich beim Betupfen mit konz. H_2SO_4 rot unter B. einer dunkelroten Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1700—4. 22/7. [17/6.] Bern. Univ.-Lab.) FÖRSTER.

Wilhelm Schneider und **Johanna Sepp**, *Äthylthioglucosid.* Vf. hält es für zweckmäßig, die „*Glykoside*" von den „*Glucosiden*" zu unterscheiden. Erstere sind Verbb. der Zuckerarten mit Alkoholen, Phenolen usw., mit „Glucosiden" sind die entsprechenden Abkömmlinge der Glucose zu bezeichnen. Die *Glykomercaptale* (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 673) spalten bei Einw. von $AgNO_3$ oder $HgCl_2$ den Mercaptanrest ab unter B. von Metallmercaptiden und Zuckern. Es schien nicht unwahrscheinlich, daß bei diesem Zerfall als Zwischenprodd. *Thioglykoside* gebildet werden. Bei Einw. von 1 Mol. $HgCl_2$ auf Glucoseäthylmercaptal bildet sich tatsächlich ein Äthylthioglucosid, das sich vom Mercaptal durch sein Drehungsvermögen, durch den F. und durch die größere Beständigkeit gegenüber $HgCl_2$ unterscheidet. — *Äthylthioglucosid*, $C_6H_{11}O_5 \cdot S \cdot C_2H_5$, erhalten durch Zusammenbringen der wss. Lsgg. von *Glucoseäthylmercaptal* und *$HgCl_2$*; die Fl. wird von Zeit zu Zeit mit n. NaOH neutralisiert, nach 2 Stdn. filtriert; das Filtrat wird mit einer Spur überschüssigem NH_3 eingeengt; der Rückstand wird mit Essigester ausgekocht; weiße Nädelchen, F. 153° (aus Essigester); sll. in k. W.; schmeckt bitter; schwerer l. in absol. A., als das Mercaptal; wird beim Kochen mit SS. in Mercaptan und Zucker gespalten; beständig gegen Alkali; die wss. Lsg. bleibt nach Zusatz von wss. $HgCl_2$ zunächst klar, scheidet aber bald Quecksilberchloridmercaptid aus; $[\alpha]_D^{20} = +120{,}8°$ (0,6747 g in 20 ccm W.). — *Tetraacetyl-(äthylthioglucosid)*, $(CH_3CO)_4C_6H_7O_5 \cdot S \cdot C_2H_5$, B. durch $2^1/_2$-stünd. Erhitzen des Thioglucosids mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von Na-Acetat; Nadeln (aus 50%ig. A.), F. 93°; reagiert nicht merklich in 50%ig. alkoh. Lsg. mit $HgCl_2$; $[\alpha]_D^{20} = +155{,}2°$ (0,5450 g in 20 ccm W.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2054—57. 23/9. [7/8.] I. Chem. Inst. Univ. Jena.) SCHÖNFELD.

A. Angeli und **Luigi Alessandri**, *Über das Pyrrolschwarz.* (II. vorläufige Mitteilung.) (I. Mitteilung: Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **24**. II. 3; C. **1916**. I. 1072.) Die Vff. haben versucht, für die B. des *Pyrrolschwarz* bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Pyrrol bei Ggw. von Eg. die besten Bedingungen herauszufinden. Das Pyrrolschwarz bildet ein tiefschwarzes Pulver, unl. in fast allen Lösungsmitteln, etwas l. in Pyridin, l. in Alkali u. Ammoniak. Die Zus. entspricht ungefähr dem Verhältnis C : H : N = 5 : 4,87 : 1, steht also der des Melanins (C : H : N = 5 : 5 : 1) nahe. Als Nebenprod. bei der B. von Pyrrolschwarz entsteht Succinimid und eine *Verb.* $C_{12}H_{17}O_3N_3$. Gelbliche Krystalle aus A. Zers. sich bei 164° und färbt sich bei weiterem Erhitzen blau. Die Lsg. in Eg. wird durch H_2O_2 nicht gefärbt. Färbt sich am Licht gelb. Beständig gegen Permanganat. $FeCl_3$ gibt Braunfärbung. Die wss. Lsg. färbt einen mit HCl beleuchteten Fichtenspan rot. Tripyrrol liefert mit Wasserstoffsuperoxyd und Eg. kein Pyrrolschwarz. Bei der Einw. des Lichtes auf Pyrrol entsteht eine braune, amorphe Substanz, deren Zus. der des Pyrrolschwarz nahesteht. — *2,4-Dimethylpyrrol* liefert bei der Oxydation mit H_2O_2 in Eg. anscheinend *α-Methyl-γ-aminovaleriansäure*, $C_6H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$. Farblose Krystalle aus W. oder Bzl., F. 138° unter Zers. Gibt in alkal. Lsg. mit $CuSO_4$ intensive Blaufärbung. Weder 2,4-Dimethylpyrrol, noch 2,5-Dimethylpyrrol liefert mit H_2O_2 und Eg. eine dem Pyrrolschwarz analoge Verb., ebensowenig α-Methylindol und Indol. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 761—74. [18/6.*] Florenz. Organ.-chem. Lab. d. Inst. f. höhere Studien.) POSNER.

W. Madelung und **F. Hager**, *Über neue Derivate des Diindolyls* (vergl. LIEBIGs Ann. **405**. 75; C. **1914**. II. 38). Mit Acetylierungsmitteln reagiert Diindolyl

unter B. einer C-Acetylverb. und einer N-Mono- und Diacetylverb. Die C-Acetylverb. war gegen SS. und Alkalien beständig, während die N-Acetylverbb. durch Kochen mit SS. verseift werden. Sowohl die C-Acetylverb., wie die N-Monoacetylverb. lassen sich nicht weiter acetylieren. Letztere wird als *N-Cycloacetyldiindolyl* (I.) aufgefaßt. Auch für die C-Acetylverb. wird eine neue Ringbindung angenommen; diese als *β,β'-Cycloacetyldiindolyl* bezeichnete Verb. hat die Konstitution II.; sie kann auch durch Einw. von Acetylchlorid auf Diindolylmagnesiumbromid erhalten werden. Bei Einw. von Benzoylchlorid auf die Mg-Verb. des Diindolyls bildet sich die C-Dibenzoylverb. Die C-Monobenzoylverb. und N-Benzoylderivate des Diindolyls wurden nicht erhalten. Die Benzoylverb. liefert ein krystallisierendes K-Salz, das K ist durch Alkyl (mit Jodalkylen) ersetzbar. Diese Verbb. sind als Verbb. der Dienolform des Dibenzoyldiindolyls aufzufassen (siehe Formel III.). Hydrierungsprodd. des Diindolyls konnten nicht erhalten werden. Bei Einw. von Eg. und HJ geht Diindolyl in *Cycloäthylidentetrahydrodiindolyl* (IV. oder V.) über.



Experimentelles. Läßt man eine Lsg. von Diindolyl in Essigsäureanhydrid von solcher Konz., daß sich bei 40—50° nichts mehr abscheidet, bei dieser Temp. 4—5 Stdn. stehen und kühlt dann mit Eis, so erhält man einen hauptsächlich aus *N-Cycloacetyldiindolyl* (*N-Monoacetyldiindolyl*) bestehenden Nd. Aus dem Filtrat scheidet sich ein Gemisch der Mono- (Hauptmenge) und Diacetylverb. aus. Nach Dest. des größten Teils des Essigsäureanhydrids krystallisiert *N-Diacetyldiindolyl* aus. Aus A. scheidet sich zuerst die schwerer l. N-Monoacetylverb. ab, und erst in der Kältemischung fällt die Diacetylverb. aus. — *N-Monoacetyldiindolyl*, farblose Täfelchen aus A., Prismen aus anderen Lösungsmitteln; F. 212°; schwerer l. als die Diacetylverb. — *N-Diacetyldiindolyl*, $C_{20}H_{16}N_2O_2$, Nadeln, F. 208°; ll. in A., Eg., Essigester, Essigsäureanhydrid usw.; schwer l. in Ä. — *β,β'-Cycloacetyldiindolyl* (*β-Monoacetyldiindolyl*), $C_{18}H_{14}N_2O$, erhalten durch 4-stünd. Kochen einer h. gesättigten Lsg. von Diindolyl in Essigsäureanhydrid; daneben bildet sich etwas N-Monoacetyldiindolyl. Die C-Acetylverb. kann auch dargestellt werden durch Einw. von C_2H_5MgBr auf in Ä. suspendiertes *Diindolyl* und Zugabe von Acetylchlorid in Ä. zur gebildeten Mg-Verb.; gelbe Nadeln aus Essigsäureanhydrid oder A.; F. 217°. — *β,β'-Dibenzoyldiindolyl*, $C_{30}H_{20}N_2O_2$, erhalten durch Erhitzen von Diindolyl und Benzoylchlorid bis zur Lsg. oder besser durch Einw. von Benzoylchlorid in Ä. auf Diindolylmagnesiumbromid in Ä.; swl. in den meisten Solvenzien, ll. in Bzl. und Pyridin; Krystalle (aus Pyridin mit A. oder Acetanhydrid), F. 267° — *K-Salz*, $C_{30}H_{18}O_2N_2K_2$, aus der Dibenzoylverb. u. alkoh. KOH auf dem Wasserbade; gelbe, rhombische Täfelchen; ll. in A., fast unl. in W.; wird beim Kochen mit W. zersetzt. — Dienoläther des Dibenzoyldiindolyls. *Dimethyläther*

$C_{32}H_{24}N_2O_2$, erhalten durch Kochen der Dibenzoylverb. mit A. und KOH bis zur Lsg. und Zusatz von CH_3J; Nadeln (aus Pyridin und A.); fast unl. in A.; F. 290°. — *Diäthyläther*, Krystalle (aus Pyridin und A.); leichter l. in A., als der Methyläther; F. 258°. — *Cycloäthylidentetrahydrodiindolyl*, $C_{18}H_{18}N_2$, erhalten durch 8-stünd. Erhitzen von Diindolyl mit HJ und Eg. auf 125°; das Rohprod. wird in HCl gel. und dann alkal. gemacht; farblose Täfelchen (aus A.); ll. in Eg., A., Essigester, Bzl., Pyridin und wss. Mineralsäuren; F. 214°. — *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{18}N_2 \cdot HCl$: braune Nadeln; ll. in HCl-haltigem W.; schwerer l. in reinem W. — *Pikrat*, $C_{18}H_{18}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$, braune Nadeln, F. 165°. — *Benzoylchloridadditionsverb.*, B. aus Cycloäthylidentetrahydrodiindolyl in Benzoylchlorid; gelbe Krystalle (aus CH_3OH und Essigester); ll. in W. ohne Zers.; wird durch NaOH zers. — Die *Acetylchloridverb.* zeigt dieselben Rkk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2039—50. 23/9. [27/7.] Chem. Lab. Univ. Freiburg i/B.) SCHÖNFELD.

M. Claasz, *Der Sulfurylindigo und das Sulfurylisatin.* (*V. Abhandlung über heterocyclische Sulfone.*) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 614; C. **1916**. I. 746.) Die Unters. der Rk. zwischen HNO_2 und *Sulfurylindoxyl* ergab, daß die S. lediglich oxydierend wirkt. Die Einwirkungsprodd. sind *Sulfurylisatin* (I.) und *Sulfurylindigo* (II.). Je nach den Bedingungen, unter denen die Einw. der HNO_2 erfolgt, entstehen mono- oder dimolekulare Prodd., oft beide nebeneinander.

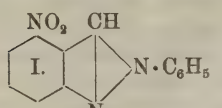
I. $C_6H_4<^{NH}_{SO_2}>CO$ II. $C_6H_4<^{NH}_{SO_2}>C{=}C<^{NH}_{SO_2}>C_6H_4$

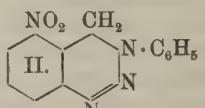
III. $\left(C_6H_4<^{NH}_{SO_2}>C\right)_3N_2$ IV. $C_6H_4<^{NH}_{SO_2}>CBr-CBr<^{NH}_{SO_2}>C_6H_4$

Leitet man HNO_2 in die gekühlte Lsg. von Sulfurylindoxyl in verd. Essigsäure, so erhält man das Dinitril III. (vgl. l. c.). Erwärmt man aber unter Einleiten von HNO_2, so geht das Dinitril unter Gasentw. in Lsg. Nach Verd. mit W. erhält man einen aus Sulfurylisatin und Sulfurylindigo bestehenden Nd. Der größte Teil des Isatins bleibt aber in Lsg. Zur Trennung der beiden Prodd. verwendet man NH_3; das Isatin geht in Lsg., der Indigo bleibt zurück. In wasserfreien Lösungsmitteln, z. B. in Bzl., bildet sich nur der Indigokörper. Zur Darst. des Isatins empfiehlt es sich, statt HNO_2 HNO_3 als Oxydationsmittel anzuwenden. Man verfährt so wie bei der Darst. von Nitrosulfurylindoxyl (l. c.); der Nitrokörper wird in h. NaOH gebracht, und das Isatin wird dann durch SS. gefällt. *Sulfurylisatin* ist ein braunes Pulver; l. in NH_3, Soda und Lauge mit gelber, bezw. in konz. Lsgg. mit brauner Farbe; F. 150—155° (unscharf). — Zur Darst. von *Sulfurylindigo* kann man außer HNO_2 noch Chromsäure, bezw. Chromsäure in Eg.-Lsg. benutzen. Permanganat spaltet dagegen Sulfurylindoxyl hauptsächlich zu Sulfonsäure auf oder verbrennt vollständig. Sulfurylindigo ist ein mikrokrystallinisches, braunes Pulver; l. in A. und Essigsäure; unl. in W. und Alkalien; wird in der Hitze durch Laugen zers.; F. 106—110° unter geringer Zers.; färbt weder die animalische, noch die vegetabilische Faser; Hydrosulfit ist ohne Einw. — *α,α'-Dibromsulfurylindigo* (IV.), erhalten durch Einw. von Chromsäure in Eg. auf 2-Bromsulfurylindoxyl in Eg. in der Siedehitze; ockerfarbenes Pulver; F. 142—143° zu einer roten Fl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1880—83. 23/9. [24/7.] Organ.-chem. Lab. Techn. Hochschule. Danzig.) SCHÖNFELD.

S. Reich und **M. Ghazarian**, *Über einige Derivate des 2,6-Dinitrobenzylanilins.* Nach PAAL gehen o-Nitrobenzylanilin, o-Nitrobenzyl-p-chloranilin und o-Nitrobenzyl-p-äthoxyanilin bei der Reduktion durch Sn und HCl in Phenylindazol, bezw. Derivate desselben über. Noch leichter vollzieht sich diese Rk., wie Vff. gefunden

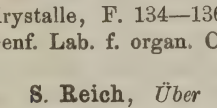
haben, beim 2,6-Dinitrobenzylanilin. — *Nitrophenylindazol*, $C_{13}H_9O_2N_3$ (I.), aus 1 Mol. 2,6-Dinitrobenzylanilin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 804; C. **1912**. I. 1372), in alkoh. Lsg., und 3 Mol. $SnCl_2$, in salzsaurer Lsg., gelbgrüne Krystalle aus A., F. 156 bis 157°, isomer mit dem Nitrophenylisindazol von REICH u. GAIGAILIAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2380; C. **1913**. II. 877). — Verwendet man als Reduktionsmittel Schwefelammonium an Stelle von $SnCl_2$, so gelangt man zum *2-Amino-6-nitrobenzylanilin*, $C_{13}H_{13}O_2N_3$, gelbe Nadeln aus Lg., F. 143—144°. — *6-Nitro-2-benzalaminobenzylanilin*, $C_{20}H_{17}O_2N_3$, aus der vorhergehenden Verb. und Benzaldehyd in alkoh. Lsg., rote Krystalle aus A., F. 157°. — *Nitrophenyltriazolin*, $C_{13}H_{10}O_2N_4$ (II.), durch Diazotieren des 2-Amino-6-nitrobenzylanilins in salzsaurer Lsg. bei 0°, gelbbraune Krystalle aus A., F. 153—154° unter Gasentw.

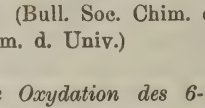




Im Gegensatz zum o-Nitrobenzylacetanilid liefern das 2,6-Dinitrobenzylacetanilid und -benzanilid bei der Reduktion in normaler Weise die entsprechenden Amine. — *2,6-Dinitrobenzylacetanilid*, $C_{15}H_{13}O_5N_3$, grauweiße Krystalle aus A. oder Bzl., F. 137—138°. — *2-Amino-6-nitrobenzylacetanilid*, $C_{15}H_{15}O_3N_3$, aus der vorhergehenden Verb. und Schwefelammonium in alkoh. Lsg., gelbe Nadeln aus verd. A., F. 160—161°. — *6-Nitro-2-acetaminobenzylacetanilid*, $C_{17}H_{17}O_4N_3$, farblose Krystalle aus verd. A., F. 147°. — *2,6-Dinitrobenzylbenzanilid*, $C_{20}H_{15}O_5N_3$, aus 2,6-Dinitrobenzylanilin und Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin, farblose Krystalle aus A., F. 145°. — *2-Amino-6-nitrobenzylbenzanilid*, gelbe, nicht völlig rein zu erhaltende Krystalle, F. 134—136°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 259—64. Juli. [2/5.] Genf. Lab. f. organ. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

S. Reich, *Über die Oxydation des 6-Nitro-2-benzalaminobenzylanilins.* Die Oxydation des 6-Nitro-2-benzalaminobenzylanilins wurde unternommen, um zu einem Körper von der Konstitution I. zu gelangen, welcher alsdann unter dem Einfluß von verd. SS. 2-Amino-6-nitrobenzaldehyd liefern würde. An Stelle der erwarteten Verb. entstand aber bei der Oxydation durch $KMnO_4$ in Acetonlsg. ein *Körper* $C_{20}H_{15}O_3N_3$, schwach gelbliche Krystalle aus A. oder Aceton, F. 226°, beständig gegen verd. SS., l. in h. konz. HCl, aus welcher Lsg. sich beim Erkalten farblose Krystalle eines Chlorhydrats vom F. 202° unter Zers. abscheiden. Bildet weder ein Acetyl-, noch ein Nitrosoderivat, reagiert dagegen mit Phenylhydrazin unter B. einer roten Substanz. Der Körper dürfte demnach ein Derivat des Indiazols von der Konstitution II. sein. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 264—65. Juli. [2/5.] Genf. Lab. f. org. Chem. d. Univ.) DÜSTERB.





Otto Fischer und **M. Chur**, *Darstellung des N-Methyl-α-pyridons und einiger N-Methylchinolone auf elektrolytischem Wege, nebst einigen Derivaten des Pyridons.* Die Vff. haben die früher von O. FISCHER u. NEUNDLINGER (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 466; C. **1914**. II. 41) beschriebene elektrolytische Darst. des *N-Methyl-α-pyridons* jetzt genauer ausgearbeitet.

N-Methyl-α-pyridon, C_6H_7ON. Darst. aus N-Methylpyridiniumsulfat durch elektrolytische Oxydation in alkal. Lsg. bei Ggw. von Ferricyankalium. Farblose Fl. von aromatischem Geruch und brennend bitterem Geschmack. $Kp._{740}$ 250°, $Kp._{14,5}$ 130°, $Kp._{10}$ 121°, l. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Färbt sich am

Licht grünlichgelb bis bräunlich. Entfärbt Permanganat. Bei sehr starker Abkühlung prismatische Nadeln vom F. +7°. — C_6H_7ON, HCl. Farblose Nadeln, F. 166°. Färbt sich am Licht und durch $FeCl_3$ rötlich. — C_6H_7ON, HBr. Weiße Prismen aus absol. A. + Ä., F. 174°. Wird von $FeCl_3$ rötlich gefärbt. — Chloroplatinat. Orangefarbige Nadeln, F. 141°. — *Pikrat*, $C_{12}H_{10}O_8N_4$. Hellgelbe Nadeln, F. 145°. — *Pikrolonat*, $C_{16}H_{15}O_6N_5$. Braungelbe Nadelbüschel aus A., F. 120°. — *Styphninsaures Salz*, $C_{12}H_{10}O_9N_4$. Gelbe Nadeln, F. 162°. — *Hydrochinonverb.*, $C_{18}H_{20}O_4N_2 = 2C_6H_7ON, C_6H_6O_2$. Prismen, F. 118°. — *p-Nitrophenolverbindung*, $C_{18}H_{19}O_5N_3 = 2C_6H_7ON, C_6H_5NO_3$. Flache, sechsseitige Krystalle, F. 62°. — *Mononitro-N-methyl-α-pyridon*, $C_6H_6O_3N_2$. Aus Methylpyridon in konz. H_2SO_4 mit Salpeter-Schwefelsäure. Krystalle aus A. oder Bzl., F. 172°. Färbt sich mit Zinkstaub und Eg. erst rotviolett, dann grün, bei Zusatz von W. blau. — *Dinitro-N-methyl-α-pyridon*, $C_6H_5O_5N_3$. Aus Methylpyridon mit 62%ig. Salpetersäure. Fast farblose Nadeln oder Blättchen, F. 178°, wl. in W., A., Ä., zll. in Bzl., Eg. u. Chlf. Braunrot bis rot l. in Alkali, Carbonaten u. Ammoniak unter Zers. — *3,5-Dibrom-N-methyl-α-pyridon.* Krystalle aus verd. A., F. 180°. — *3,5-Dichlor-N-methyl-α-pyridon*, $C_6H_5ONCl_2$. Aus einer Lsg. des Methylpyridons beim Einleiten von Chlor. Farblose Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 141°. Liefert mit Phosphorpentachlorid *2,3,5-Trichlorpyridin.* Nadeln aus verd. A., F. 50°. — *2,3,5-Tribrompyridin*, $C_5H_2NBr_3$. Aus 3,5-Dibrom-N-methylpyridon mit Phosphorpentabromid und Phosphortribromid bei 150°. Weiße Nadelbüschel aus verd. A., F. 46°. Riecht bromoformähnlich. Geschmack anfangs süßlich, anisartig, dann sehr bitter, wl. in W., l. in A., Ä., Bzl. — $(C_5H_2NBr_3)_2HgCl_2$. Weiße Krystalle aus verd. A., F. 181—182°. — *3,5-Dibrom-2-aminopyridin*, $C_5H_4N_2Br_2$. Aus Tribrompyridin u. konz. Ammoniak bei 200°. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 105°. — $C_5H_4N_2Br_2$, HCl. Nädelchen aus absol. A. + Ä., F. 193°, ll. in W. — $C_5H_4N_2Br_2$, $HAuCl_4$. Rotgelbes, krystallinisches Pulver, F. 212°. — $(C_5H_4N_2Br_2)_2H_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln. Bei 285° Dunkelfärbung, bei 315° Zers. — $(C_5H_4N_2Br_2)_2HgCl_2$. Weiße Nadeln, F. 174°. — *Pikrat*, $C_{11}H_7O_7N_5Br_2$. Gelbe Nadeln, F. 228°. — *3,5-Dibrom-2-acetylaminopyridin*, $C_7H_6ON_2Br_2$. Nadeln aus verd. A., F. 102°, wl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. — *3,5-Dibrom-2-benzoylaminopyridin*, $C_{12}H_8ON_2Br_2$. Nadelsterne aus verd. A., F. 142—143°. — *1-Oxybenzal-2-amino-3,5-dibrompyridin*, $C_{12}H_8ON_2Br_2$. Aus Dibromaminopyridin und Salicylaldehyd. Orangegelbe Nadeln aus verd. A. oder Lg., F. 162°.

8-Methoxychinolin. Aus 8-Oxychinolin und Dimethylsulfat. Nadeln aus PAe., F. 49—50°. — *8-Methoxy-1-methyl-2-chinolon*, $C_{11}H_{11}O_2N$. Aus vorstehender Verb. mit Methylsulfat und durch elektrolytische Oxydation des Prod. Farblose Prismen aus PAe., F. 70°. — *6-Methoxy-N-methylchinolon*, $C_{11}H_{11}O_2N$. Analog aus 6-Methoxychinolin. Farblose Nadeln aus PAe., F. 75—76°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **93**. 63—77. 17/7. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Otto Fischer und **Heinrich Guthmann**, *Darstellung und Eigenschaften der α-Halogenderivate des Chinolins und Toluchinolins.* Die Darst. der α-Halogenderivate des Chinolins usw. aus N-Methylchinolonen mit Phosphorpentahalogenid ergab bisher oft schlechte Ausbeuten, weil das als Lösungsmittel zugesetzte Oxychlorid nicht zweckmäßig ist. Die Vff. haben die Methode verbessert, indem sie als Lösungsmittel p-Dichlor-, bezw. p-Dibrombenzol oder auch die billigeren chemische der Dichlorbenzolisomeren anwenden.

α-Chlorchinolin. Aus N-Methylchinolon und PCl_5 in sd. Dichlorbenzol. Weiße, krystallinische M., Kp. 240—275°. — *N-Methyltoluchinolon.* Aus dem Jodmethylat des p-Toluchinolins mit Ferricyankalium und Kalilauge. Nädelchen. — *2-Chlor-6-methylchinolin.* Aus vorstehender Verb. und PCl_5 in sd. Dichlorbenzol. Weiße Nädelchen. — *2-Brom-6-methylchinolin*, $C_{10}H_8NBr$. Aus N-Methyl-p-toluchinolon

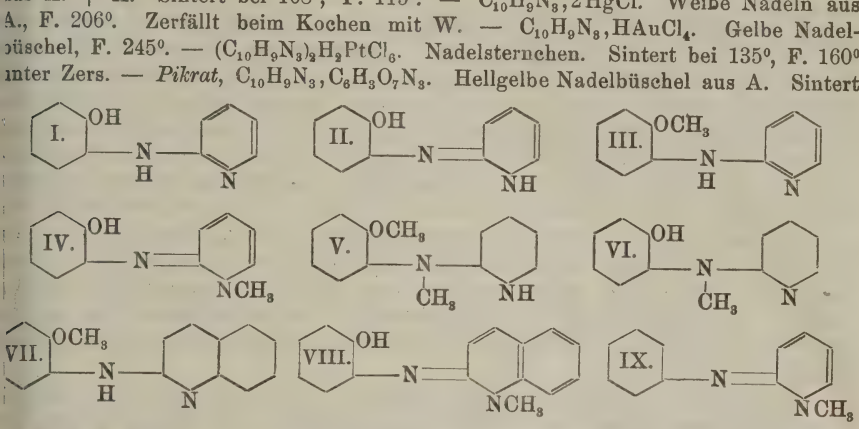
und PBr_5 in sd. p-Dibrombenzol. Prismatische Säulen aus Ä., F. 126°; ll. in h. W. und den meisten organischen Lösungsmitteln. Flüchtig mit Wasserdampf. Riecht cocosnußartig; ll. in konz. Salzsäure. — $HgCl_2$-Verb. Nadelbüschel, F. 169°. — *6-Nitro-N-methyl-α-chinolon.* Krystalle aus A., F. 226°. — *6-Nitro-2-chlorchinolin*, $C_9H_5O_2N_2Cl$. Aus vorstehender Verb. und PCl_5 in sd. Dichlorbenzol. Krystalle aus A., F. 235°; wl. in k. Ä., zwl. in k. A., ll. in Aceton. Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure anscheinend *6-Nitro-2-oxychinolin*, $C_9H_6O_3N_2$. Weiße Nädelchen F. 283°.

In den Nitro-2-chlorchinolinen ist das Chloratom leichter gegen NH_2 oder OH austauschbar als im 2-Chlorchinolin, und zwar im 5- und 8-Nitro-2-chlorchinolin leichter als im 6-Nitro-2-chlorchinolin. *α-Chlorchinolin* liefert bei der Nitrierung mit Salpeter-Schwefelsäure nebeneinander folgende beiden Verbb.: *5-Nitro-2-chlorchinolin.* Krystalle aus Ä.-A., F. 130°. Mit überhitztem Wasserdampf flüchtig. — *8-Nitro 2-chlorchinolin*, $C_9H_5O_2N_2Cl$. Gelbe Nadeln aus absol. A., F. 149°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Erstere Verb. liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure *5-Nitrocarbostyril*, $C_9H_6O_3N_2$. Hellgelbe Nädelchen aus absol. A., F. 303—304° Das 8-Nitrochlorchinolin liefert analog *8-Nitrocarbostyril*, $C_9H_6O_3N_2$. Gelbe Krystalle aus W., F. 168°. — K-Salz. Orangefarbige Nadeln. — *5-Nitro-2-aminochinolin* $C_9H_7O_2N_3$. Aus 5 Nitrochlorchinolin u. konz. NH_3 bei 150°. Orangefarbige Prismen aus Toluol, F. 239°; ll. in A., zll. in Bzl., zwl. in Ä. — *8-Nitro-2-aminochinolin* $C_9H_7O_2N_3$. Analog aus 8-Nitrochlorchinolin. Schwefelgelbe Krystalle aus Toluol F. 159°; ll. in Pyridin, zll. in A. und Bzl., wl. in Ä., ll. in verd. SS. — $HgCl_2$ Verb. Hellgelbes, kryst. Pulver, F. 216°. — *Pikrat.* Orangefarbige Krystalldrusen F. 257°. — *8-Nitro-2-acetaminochinolin*, $C_{11}H_9O_3N_2$. Weiße Nädelchen aus verd. Eg F. 211°; sll. in Eg., zll. in A., Ä., Bzl. Wird durch SS. leicht verseift. — *8-Nitro-2-benzoylaminochinolin*, $C_{16}H_{11}O_3N_2$. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 166°; ll. in Pyridin, Eg., Bzl., zwl. in Ä. — *6-Nitro-2-aminochinolin*, $C_9H_7O_2N_2$. Aus 6-Nitro-2-chlorchinolin mit konz. Ammoniak bei 150°. Gelbe Prismen aus Toluol, F. 265° ll. in Ä., A., Pyridin, zll. in Bzl. Fast farblos l. in SS. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **93**. 378—86. 17/7. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Otto Fischer, Ed. Steinhäuser und **E. Diepolder**, *Über einige Derivate des Pyridins und Chinolins. 2-Aminopyridin* reagiert mit aliphatischen Aldehyden u. Benzaldehyd so, daß 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Aminopyridin zusammentritt; mit anderen aromatischen Aldehyden verbindet sich nur 1 Mol. Aminopyridin. — *2-Chlorpyridin* liefert mit 2-Aminopyridin 2,2′-Dipyridylamin, mit o-Aminophenol aber zwei Verbb. Die weiße Verb. ist anscheinend das normale Pyridylaminophenol (I.), während die gelbe Verb. wahrscheinlich die Konstitution II. besitzt. Mit o-Anisidin liefert 2-Chlorpyridin bei Ggw. von Bariumoxyd das normale weiße *1-Methoxybenzol-2,2-aminopyridin* (III.), während ohne Bariumoxyd das Hydrochlorid einer isomeren gelben Base von der Formel IV. entsteht. Mit Monomethyl-o-anisidin liefert 2-Chlorpyridin *1-Methoxybenzol-2,2′-methylaminopyridin* (V.), das beim Erhitzen mit Salzsäure in *1-Oxybenzol-2,2′-methylaminopyridin* (VI.) übergeht. Letzteres entsteht auch aus Monomethyl-o-aminophenol und 2-Chlorpyridin. Es ist weiß und auch sonst verschieden von der gelben Verb. IV. Analoge Verbb. (VII. und VIII.) entstehen aus 2-Chlorchinolin und o-Anisidin, doch wurde die gelbe Base VIII. nicht rein erhalten.

Experimenteller Teil. *1-Methyl-2-pyridon* liefert mit Phosphorpentachlorid bei 200° neben Monochlorpyridin auch *Dichlorpyridin*, $C_5H_3NCl_2$. Weiße Kryställchen aus verd. A., F. 59—60°. Riecht stark süßlich. Schon bei gewöhnlicher Temp. sehr flüchtig. — $C_5H_3Cl_2,HgCl_2$. Weiße Nädelchen aus A., F. 192—193° — *Chloraldipyridylamin*, $C_{12}H_{11}N_4Cl_3$. Aus 2-Aminopyridin und Chloral. Weiß

Nädelchen aus Lg., F. 160°. — *Benzaldipyridylamin*, $C_{17}H_{16}N_4$. Aus 2-Aminopyridin und Benzaldehyd. Rosettenförmig gruppierte Nädelchen aus Lg., F. 105—106°; ll. in A. u. Bzl.; wl. in Lg., Ä., W. — *o-Oxybenzalpyridylamin*, $C_{12}H_{10}ON_2$. Krystalle aus PAe., F. 66—67°. — *2,2'-Dipyridylamin*, $C_{10}H_9N_3$. Aus Aminopyridin und Chlorpyridin mit Bariumoxyd bei 200—220°. Nadeln oder Prismen aus PAe., F. 94—95°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{10}H_9N_3$,HCl. Weiße Nadeln aus A. + Ä. Sintert bei 108°, F. 115°. — $C_{10}H_9N_3$,2HgCl. Weiße Nadeln aus A., F. 206°. Zerfällt beim Kochen mit W. — $C_{10}H_9N_3$,$HAuCl_4$. Gelbe Nadelbüschel, F. 245°. — $(C_{10}H_9N_3)_2H_2PtCl_6$. Nadelsternchen. Sintert bei 135°, F. 160° unter Zers. — *Pikrat*, $C_{10}H_9N_3$,$C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadelbüschel aus A. Sintert



bei 215°, F. 225°. — *Jodmethylat des 2-Phenylaminopyridins.* Aus 2-Phenylaminopyridin und Methyljodid bei 100°. Liefert mit Natronlauge *Benzol-2-imido-1-methyl-1,2-dihydropyridin* (*N-Methyldihydropyridin-2-phenylimid*), $C_{12}H_{12}N_2$ (IX.). Gelbe Krystalle. Sintert bei 60°, F. 67°; ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; unl. in W. — *1-Oxybenzol-2,2'-imido-1,2'-dihydropyridin* (?), $C_{11}H_{10}ON_2$ (II.?). Aus 2-Chlorpyridin und o-Aminophenol bei 205°. Gelbe Prismen aus Ä. + PAe., F. 87—89°. Daneben entsteht *1-Oxybenzol 2,2'-aminopyridin* (?) (I.). Weiße Krystalle, F. 154°. Wurde noch nicht näher untersucht. — *1-Methoxybenzol-2,2'-aminopyridin*, $C_{12}H_{12}ON_2$ (III.). Aus 2-Chlorpyridin und o-Anisidin mit Bariumoxyd bei 210°. Weiße Rhomboeder aus Lg., F. 92°. Flüchtig mit überhitztem Wasserdampf. — $C_{12}H_{12}ON_2$,HCl. Weiße Prismen aus A. + Ä. Sintert bei 170°, F. 175°. — *Nitrosamin*, $C_{12}H_{11}O_2N_3$. Aus vorstehender Verb. in Essigsäure mit Natriumnitrit. Weiße Nadelsternchen aus verd. A., F. 121°; l. in konz. H_2SO_4 mit grüner, bei Wasserzusatz verschwindender Farbe. — 1-Methoxybenzol-2,2'-aminopyridin gibt mit konz. Salzsäure bei 195° nicht 1-Oxybenzol-2,2'-aminopyridin (I.), sondern das oben beschriebene 1-Oxybenzol-2,2'-imino-1',2'-dihydropyridin (II.). — *1-Oxybenzol-2,2'-imino-1'-methyl-1',2'-dihydropyridin*, $C_{12}H_{12}ON_2$ (IV.). Das Hydrochlorid entsteht aus o-Anisidin und 2-Chlorpyridin bei 210—215°. Gelbliche Nadelbüschel aus Lg., F. 159°; ll. in Natronlauge. — $C_{12}H_{12}ON_2$,HCl. Weiße Nadeln aus A. Sintert bei 245°, F. 255°. — *1-Methoxybenzol-2,2'-methylaminopyridin*, $C_{13}H_{14}ON_2$ (V.). Aus Methyl-o-anisidin, 2-Chlorpyridin und Bariumoxyd bei 250°. Weiße, krystallinische M. Sintert bei 25°, F. 30°, Kp. 155—175° im Vakuum; sll. in allen Lösungsmitteln außer W. — *Pikrat*, $C_{13}H_{14}ON_2$,$C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadelbüschel aus A. Sintert bei 130°, F. 143°. Liefert mit konz. Salzsäure bei 170° *1-Oxybenzol-2'-methylaminopyridin*, $C_{12}H_{12}ON_2$ (VI.). Dieselbe Verb. entsteht auch aus 2-Chlorpyridin, Monomethyl-o-aminophenol und Bariumoxyd bei 205°. Weiße Prismen aus Lg., F. 153°. — *1-Methoxybenzol-2,2'-aminochinolin*, $C_{16}H_{14}ON_2$ (VII.). Aus 2-Chlorchinolin, o-Anisidin und Bariumoxyd bei 200°. Weiße Prismen und Würfel aus PAe., F. 100°. Erstarrt sofort wieder und schm. dann bei 113°. — *Nitrosamin.*

Aus vorstehender Verb. in Essigsäure mit Natriumnitrit. Zu Drusen vereinigte Nadeln aus A., F. ca. 120°. — *Pikrat*, $C_{16}H_{14}ON_2, C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Sintert bei 215°, F. 220°; wl. in A. und W. — *1-Oxybenzol-2,2'-imino-1'-methyl-1',2'-dihydrochinolin* (VIII.). Aus 2-Chlorchinolin und o-Anisidin bei 200°. Gelbe Rhomboeder oder Prismen aus Lg., F. ca. 90—135°. Wurde nicht rein erhalten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **93**. 387—400. 17/7. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

J. Bougault, *Über die Dioxytriazine.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. **1914**. II. 716; **1915**. I. 1126.) Nachzutragen ist folgendes: Die *Semicarbazone der α-Ketosäuren*, die Ausgangsprodd. zur Darst. der Dioxytriazine, besitzen einen hohen F. und schm. unter Gasentw., sie sind fast unl. in Ä. und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln, l. in h. A., wl. in k. A. Diese Semicarbazone zeigen einen ziemlich starken Säurecharakter u. werden aus ihren alkal. Lsgg. durch Essigsäure in Ggw. von überschüssigem Na-Acetat nicht oder nur sehr langsam und unvollkommen gefällt. Zur Darst. dieser Semicarbazone kann man die α-Ketosäuren direkt mit Semicarbazidchlorhydrat, selbst in stark salzsaurer Lsg., behandeln. Gegen verd. HCl sind diese Semicarbazone daher relativ beständig, während sie durch genügend konz. HCl in normaler Weise gespalten werden. Das Semicarbazon der *Brenztraubensäure* ist jedoch auch gegen h. konz. HCl beständig. — Die Dioxytriazine werden aus ihren alkal. Lsgg. am besten durch CO_2 gefällt.

Semicarbazon der *Phenylbrenztraubensäure*, F. 180° unter Zers. — *Monomethyläther des Benzyldioxytriazins*, $C_{10}H_8(CH_3)O_2N_3$, Krystalle, F. 150°, sd. unzers., wl. in Ä., zl. in Bzl., unl. in PAe., besitzt nur schwach sauren Charakter, läßt sich nicht titrieren, spaltet unter dem Einfluß von sd. wss. Natronlauge u. a. Methylamin ab. — *Dimethyläther des Benzyldioxytriazins*, $C_{10}H_7(CH_3)_2O_3N_3$, Krystalle, F. 96°, leichter löslich als der Monomethyläther. — *Trimethylbrenztraubensäure*, $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot COOH$, erhalten durch Oxydation von Pinakolin mit $KMnO_4$, in alkal. Lsg. Semicarbazon, F. 181° unter Zers., unl. in Ä. — Semicarbazon der *Phenylglyoxylsäure*, F. 200° unter Zers. *Monomethyläther des Phenyldioxytriazins*, F. 205°, leichter l. in A. als das Phenyldioxytriazin, fast unl. in Bzl. *Dimethyläther*, F. 118°, leichter l. in Bzl. als der Monomethyläther; die Krystalle verbreiten beim Reiben im Dunkeln ein blauviolettes Licht. — Semicarbazon der *p-Methoxyphenylglyoxylsäure*, F. 201° unter Zers. — Semicarbazon der *Benzylbrenztraubensäure*, F. 175° unter Zers. — Semicarbazon der *Benzalbrenztraubensäure*, gelbliche Nadeln, F. 200° unter Zersetzung. — Semicarbazon der *Piperonalbrenztraubensäure*, F. 205° unter Zersetzung. — Das Semicarbazon des *α-Oxo-β,γ-diphenylbutyrolactons*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N{=}C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO$, weiße Krystalle, F. 187° unter Zers., unl. in Ä., wl. in A., bildet sich nur langsam aus den Komponenten. Liefert bei der Einw. von verd. Natronlauge *Diphenyläthanoldioxytriazin*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_3H_2O_2N_3$, F. 226°, swl. in h. A. Acetat, F. 192°. *Monomethyläther*, F. 184°, in A., Ä., Bzl. etwas leichter l. als das Dioxytriazin. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **11**. 5—21. 15/1. 1915.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Johs. Schmidt, *Über den Lupulingehalt bei Kreuzung von Hopfenpflanzen. Untersuchungen über Hopfen. VI.* (Vgl. S. 663.) Vf. untersuchte den Lupulingehalt von durch Kreuzung erhaltenen Hopfenpflanzen. Der graphische Vergleich des Lupulingehaltes einer Anzahl von Schwesterpflanzen läßt erkennen, daß die miteinander eine Gruppe bilden. Bei einigen Kreuzungsverss. fand Vf., daß, trotz

dem nur männliche wilde, jedenfalls genotypisch lupulinarme Pflanzen zur Kreuzung verwendet wurden, Abkömmlinge mit höherem Lupulingehalt entstanden, als die Mutterpflanze aufwies. Damit wurden die zur Verbesserung des Lupulingehaltes nötigen Voraussetzungen nachgewiesen, indem man die an Lupulin reichsten Sämlinge auf vegetativem Wege vermehrt. Die Zahl der Abkömmlinge mit höherem Lupulingehalt als die Mutterpflanze war nach Maßgabe des Lupulinreichtums verschieden. Die Verbesserung gelingt leichter, wenn man bei einer lupulinarmen Sorte den Lupulingehalt steigern will, als wenn man von einer lupulinreichen Sorte ausgeht. Die Beziehung zwischen dem Lupulingehalt der Mutterpflanze und dem Durchschnittsgehalt der Abkömmlinge richtet sich nach der Herkunft der Pflanzen. Bei den lupulinreichen fremden Pflanzen war der Lupulingehalt der Abkömmlinge niederer als der der Mutterpflanze, während bei den lupulinarmen dänischen Pflanzen nur ein geringer oder gar kein Unterschied auftrat. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **39**. 229—31. 15/7. 237—39. 22/7. 246—48. 29/7. 253—54. 5/8. Carlsberg.) SCHÖNFELD.

S. H. Larsen, *Die Anwendung künstlichen Lichtes bei der Titration der Hopfenharze.* **Johs. Schmidt**, *Untersuchungen über Hopfen. VII.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Bei der Best. der Hopfenharze nach WINGE u. JANSEN (vgl. Ztschr. f. ges. Brauwesen **38**. 427; C. **1915**. I. 510) fand Vf., daß Tageslicht, besonders bei bedecktem Himmel, einer Beobachtung des Farbenumschlages Schwierigkeiten bereitet. Vf. empfiehlt deshalb, bei der Titration der Lupulinlsgg. künstliches Licht zu verwenden; eine geeignete Vorrichtung ist im Original beschrieben. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **39**. 262—63. 12/8. Carlsberg.) SCHÖNFELD.

Em. Bourquelot und **A. Fichtenholz**, *Biochemischer Nachweis der durch Emulsin hydrolysierbaren Glucoside in einigen Pflanzen der Familien der Papilionaceen und Scrofularineen.* Die Prüfung der Auszüge der frischen Pflanzen nach der biochemischen Methode von BOURQUELOT mit Hilfe von Invertin und Emulsin hatte folgendes Ergebnis: 1. Papilionaceen. Cytisus Laburnum L.: Emulsin dreht um 8′ nach rechts. Ononis Natrix L.: Ablenkung durch Emulsin um 13′ nach rechts. Psoralea bituminosa L.: Enzymolytische Reduktionszahl 438. Coronilla varia L.: Keine Rk. mit Emulsin. Indigofera Leptostachya (Samen): Ablenkung durch Emulsin um 9′ nach rechts. — 2. Scrofularineen. Scrofularia aquatica L.: Enzymolytische Reduktionszahl 238. Linaria spuria Mill.: Enzymolytische Reduktionszahl 263. Linaria Elatina Dest.: Ablenkung durch Emulsin um 1° 12′ nach rechts. Linaria cymbalaria Mill.: Enzymolytische Reduktionszahl 297. Linaria vulgaris Moench.: Enzymolytische Reduktionszahl 280. Linaria purpurea: Enzymolytische Reduktionszahl 250. Euphrasia officinalis L.: Enzymolytische Reduktionszahl 200. Melampyrum arvense L.: Keine Rk. mit Emulsin. — Alle untersuchten Pflanzen enthalten einen durch Invertin hydrolysierbaren Zucker, der in der Regel aus Saccharose bestehen dürfte. Linaria spuria führt indessen einen anderen Zucker. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **11**. 219—25. 15/5. 1915.) DÜSTERB.

A. Bach, *Reaktionen der durch Ultrafiltration gereinigten Peroxydase.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 230; C. **1907**. I. 573) Ein durch dreitägige Maceration von 3 kg Rettigbrei mit 3 kg W. bei gewöhnlicher Temp. gewonnener Auszug wurde der Ultrafiltration unterworfen, der auf dem Ultrafilter verbliebene kolloidale Rückstand mit 1 l Toluolwasser gewaschen, in 300 ccm W. gel. u. die Lsg. durch ein gewöhnliches Filter filtriert. 1 ccm dieser Peroxydaselsg. enthielt 72 mg feste Substanz. Während der ursprüngliche Extrakt gegen Lackmus deutlich sauer reagierte, zeigte die ultrafiltrierte Lösung völlig neutrale Rk. Vergleichende Einw. der ultrafiltrierten, mit 9 Tln. W. verd. Peroxydaselsg. und des

ursprünglichen Rettigauszuges auf Phenol, Guajacol, Hydrochinon, Pyrogallol, Orcin, Anilin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Benzidin und p-Phenylendiamin in Ggw. von H_2O_2 ergaben folgendes: Bei den 4 ersten Phenolen reagierte der ultrafiltrierte Auszug wie der gewöhnliche Auszug, während beim Orcin der ultrafiltrierte Auszug eine normale, der gewöhnliche Auszug dagegen keine Rk. gab. Bei den aromatischen Aminen gab umgekehrt der gewöhnliche Auszug die normale, der ultrafiltrierte Auszug keine Rk. Diese Unterschiede sind lediglich auf die verschiedene Rk. der beiden Auszüge zurückzuführen.

Um den Einfluß der Substitution in der Reihe der Phenole auf ihre Oxydierbarkeit durch das System Peroxydase-H_2O_2 aufzuklären, prüfte Vf. *o-Kresol*, *Saligenin*, *Salicylaldehyd* u. *Salicylsäure*, in ihrem Verhalten gegenüber dem genannten System. Es stellte sich heraus, daß die beiden ersten Verbb. sich zuerst gelb, dann dunkelbraun bis rotbraun färben und dann einen rotbraunen, in W. unl., in Ä. wl., in A. ll. Nd. abscheiden, während Salicylaldehyd nur in alkal. Lsg., Salicylsäure aber weder in saurer, neutraler, noch alkal. Rk. von dem System angegriffen wird. Die Rk. ist hier also von der Zahl der in der Seitenkette enthaltenen, an Kohlenstoff gebundenen, freien H-Atome abhängig. Auch die in o- oder p-Stellung zur Phenolgruppe eingeführten Nitrogruppen verhindern die Oxydation durch das genannte Reagens. Bei der Oxydation des o-Kresols und Saligenins wurde die B. von Ameisensäure beobachtet, während CO_2 in merklicher Menge nicht auftrat. — *Äthylalkohol* bildet bei der Behandlung mit dem Peroxydase-H_2O_2-System in Ggw. von $CaCO_3$ weder Acetaldehyd, noch Essigsäure oder eine andere organische S., wird daher von diesem System nicht angegriffen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **42**. 56—61. 15/7.) DÜSTERBEHN.

Eugène Collin, *Die Banane und ihre Nebenprodukte.* Angaben über die Herkunft der Banane, ihr Aussehen, ihren mkr. Bau, ihre chemische Zus., ihre Verwendung u. ihren Handel, sowie über das Arrow-root von Guyana u. das Bananenmehl. (Ann. des Falsifications **8**. 280—91. Sept.-Okt. 1915.) DÜSTERBEHN.

H. Wichelhaus und **M. Lange**, *Über Bestandteile des Holzes, welche Färbungen hervorrufen.* GRAFE (Monatshefte f. Chemie **25**. 987; C. **1904**. II. 1616) ist der Ansicht, daß die *Holzsubstanz, welche mit Phloroglucin und HCl, mit Anilinsulfat usw. die Färbungen hervorruft*, sich mit der Cellulose in ätherartiger Verb. befindet u. aus Vanillin, Methylfurfurol, Brenzcatechin u. Coniferin besteht. Nach Wiederholung der in der Literatur beschriebenen Verss. zur Abspaltung der farbgebenden Stoffe des Holzes ergab es sich, daß Hydrolyse mit W. bei 180° am besten zum Ziele führt. Holz wurde, nicht unter Druck, mit überhitztem Wasserdampf bei 180° behandelt. Aus dem wss. Destillat wurde mittels Äther ein nach *Vanillin* riechendes Öl gewonnen. Es gibt mit Phloroglucin und HCl einen Farbstoff, der mit dem auf dem Holze entstehenden übereinzustimmen scheint. Nach Ausäthern bleiben im wss. Destillat Stoffe zurück, die mit Phloroglucin u. HCl zuerst schwach rot, dann grünlichbraun werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2001. 23/9. [4/8.] Technol. Inst. Univ. Berlin.) SCHÖNFELD.

D. H. Wester, *Über die Ursache der ureolytischen Wirkung der Sojabohnen.* (Chemisch Weekblad **13**. 663—77. 10/6. — C. **1916**. II. 581.) SCHÖNFELD.

Ciro Ravenna, *Über die Ernährung grüner Pflanzen mittels organischer Verbindungen. I.* Die Verss. des Vfs. sollten neue Beweise für die Behauptung erbringen, daß grüne Pflanzen auch ohne CO_2-Assimilation bei entsprechender Ernährung gedeihen können. Es ergab sich, daß bei in Glucoselsg. kultivierten

Pflanzen auch bei vollständigem Abschluß von CO_2, jedoch nur am Licht, in den Blättern Stärke gebildet wird. Von größter Wirksamkeit sind die Lichtstrahlen, welche die höchste Chlorophyllwrkg. auslösen. Unter Ausschluß von Sauerstoff hört jede Stärkebildung auf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 649—55. 7/5. Bologna. Landwirtsch.-chem. Lab. d. Univ.) GRIMME.

G. André, *Über die Beziehungen zwischen der Gegenwart von Magnesium in den Blättern und der Assimilationstätigkeit.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 266—69. Juli. — C. **1916**. II. 231.) DÜSTERBEHN.

W. Leschly, *Versuche über Komplement. III. Die Komplemente verschiedener Tiere.* (II. vgl. S. 333.) Es wurden Verss. über Wrkg. ungespaltener Sera als Komplemente, fast ausschließlich mit Hammelblutkörpern und Kaninchenamboceptoren, ausgeführt, besonders um zu bestimmen, welche Bedeutung eine Änderung der Amboceptormenge bezüglich der verschiedenen Komplemente hat, und welche Verhältnisse sich zwischen den mit verschiedenen Komplementen bestimmten Titern ergeben. — *Schweineserum* wirkt ungespalten als Komplement gut und enthält gewöhnlich viel Normalamboceptoren. Werden diese nicht entfernt, so verursacht Zusatz von Immunamboceptor Verlängerung der für die Hämolyse erforderlichen Zeit. Bei der Spaltung wird die Albuminfunktion öfters geschwächt, die Globulinfunktion ist sehr stark. Die hämolytische Wrkg. der Globuline, wie auch des ursprünglichen Serums, ist von der verwendeten Amboceptormenge recht abhängig. Hemmende Funktionen bilden die Globuline nur langsam, schneller, wenn das Serum nicht mehr frisch war. Nicht umgebildete Globuline wirken fördernd auf die Hämolyse mit Meerschweinchenkomplement, welche Wrkg. nicht dem Gehalte an Amboceptoren zuzuschreiben ist; dagegen wirken die Albumine hemmend, diese hemmende Funktion wird von Hammelblutkörpern gebunden, ist aber nicht mit dem Normalamboceptor identisch. — Auch *Menschenserum* kann als Komplement gut wirken, wobei sich keine hochgradige Abhängigkeit von der Amboceptormenge zeigt. In ihm und seinen Fraktionen werden sehr leicht hemmende Funktionen gebildet, das Endstück ist recht schwach, das Mittelstück dagegen ganz gut wirksam. — *Kaninchenserum* u. *Hundeserum* lieferten gleiche Ergebnisse, wie Menschenserum, *Katzenserum* dagegen ähnliche, wie Schweineserum. Alle diese Sera bilden typische BRANDsche Modifikationen unter den für das Meerschweinchenserum (S. 333) näher erörterten Bedingungen. Die Tendenz der Globuline zur Umbildung ist indessen recht verschieden und steigt etwa in der Reihenfolge Schwein, Katze, Meerschweinchen, Mensch, Hund, Kaninchen. — Nur geringe Komplementwirkung besitzen die *Sera von Schaf, Rind u. Ziege*, bei denen End- u. Mittelstückfunktion nur in Spuren vorhanden sind. Inaktives Rinderserum, in geringerem Maße auch Ziegenserum, fördert die Hämolyse mit Meerschweinchenkomplement, die Globuline dieser Sera wirken aber hemmend. Eine eigentliche BRANDsche Modifikation ließ sich in dieser Gruppe nicht nachweisen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **25**. 107—39. 4/9. 1916. [23/8. 1915.] Kopenhagen. Statens Seruminstitut.) SPIEGEL.

Julian Herman Lewis, *Die Gegenwart von Adrenalin in menschlichen fötalen Nebennieren.* Die Nebennieren menschlicher Föten wurden mittels chemischer und physiologischer Methoden auf die Ggw. von *Adrenalin* untersucht. Ein einwandfreier Nachweis desselben in den fötalen Nebennieren ist nicht gelungen. — Die Methode von FOLIN u. DENIS zum Nachweis von Adrenalin erwies sich zur Unters. der fötalen Nebennieren wegen des hohen Harnsäuregehaltes derselben als ungeeignet. (Journ. of Biol. Chem. **24**. 249—54. März. Chicago.) HENLE.

Alfred W. Bosworth und **Lucius L. van Slyke**, *Das Casein der Ziegenmilch.* In derselben Weise wie früher Casein aus Kuhmilch (Journ. of Biol. Chem. **14**. 203; C. **1913**. I. 2043), wurde jetzt *Casein* aus Ziegenmilch dargestellt. Die Unters. ergab, daß es die gleichen Eigenschaften wie das Casein der Kuhmilch besitzt; sein Mol.-Gewicht beträgt 8888, und die Valenz des Proteinmoleküls in basischen Caseinaten ist 8. (Journ. of Biol. Chem. **24**. 173—75. März. Geneva, New York. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

Alfred W. Bosworth und **Lucius L. van Slyke**, *Die löslichen und unlöslichen Verbindungen der Ziegenmilch.* Mit Hilfe eines porösen Porzellanfilters (Journ. of Biol. Chem. **20**. 136; C. **1915**. I. 1333) wurden die in Ziegenmilch enthaltenen in Suspension befindlichen Bestandteile von dem Milchserum getrennt; Gesamtmilch und Serum wurden gesondert auf ihren Gehalt an Fett, Zucker, Gesamt-N, Casein, Albumin, Citronensäure, P, Ca, Mg, K, Na, Cl und auf ihre Acidität untersucht. Nach den Ergebnissen der Unters. enthält Ziegenmilch in wahrer Lsg.: Zucker, K, Na, Cl; in Suspension oder kolloider Lsg.: Fett und Casein; teils in wahrer, teils in kolloider Lsg. oder in Suspension: Albumin, anorganische Phosphate, Ca, Mg, Citrate. (Journ. of Biol. Chem. **24**. 177—85. März. Geneva, New York. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

Alfred W. Bosworth und **Lucius L. van Slyke**, *Ein Vergleich der Zusammensetzung von Kuhmilch, Ziegenmilch und menschlicher Milch.* Nach den Ergebnissen der bisherigen Unterss. ist Tri-Ca-Phosphat in Ziegenmilch enthalten, fehlt aber in Kuh- u. Menschenmilch; Di-Ca-Phosphat tritt in Kuh- u. Ziegenmilch auf und fehlt in der menschlichen Milch, welch letztere nur lösliche Phosphate enthält. Chloride sind am reichlichsten in Ziegenmilch, in geringster Menge in menschlicher Milch enthalten. Der Gesamtsalzgehalt der Kuh- oder Ziegenmilch beträgt etwa 0,9%; der der menschlichen Milch 0,3%. (Journ. of Biol. Chem. **24**. 187—89. März. Geneva, New York. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

Lucius L. van Slyke und **Alfred W. Bosworth**, *Chemische Veränderungen beim Sauerwerden der Milch.* Milchproben wurden bei 32° der Einw. von Kulturen von B. lactis acidi und von B. lactis aerogenes unterworfen; in geeigneten Zeitabständen, bis zum Ablauf von 96 Stdn. nach Beginn des Vers., wurde die Milch auf ihren Gehalt an Zucker, Casein, Albumin, Gesamt-N, Citronensäure, P, Ca, Mg, K, Na, Cl, Asche und Milchsäure, sowie auf ihre Acidität untersucht. Die Verss. lehren, daß die Citronensäure der Milch beim Sauerwerden völlig verschwindet, daß etwa 22% des Milchzuckers zers. und in der Hauptsache in Milchsäure verwandelt, daß die unl. anorganischen Bestandteile der frischen Milch durch die Milchsäure löslich gemacht werden, und daß Ca-Caseinat in freies Protein umgewandelt wird unter Abspaltung des Ca als Ca-Lactat. (Journ. of Biol. Chem. **24**. 191—202. März. Geneva, New York. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

Filippo Bottazzi, *Neuere Untersuchungen über die gestreiften und glatten Muskeln von Warmblütern.* VIII. *Einwirkung des Respirationsgases auf das präparierte Zwerchfell.* III. Teil. (II. Teil vgl. S. 269.) Die Fortsetzung der Verss. unter vollständigem Ausschluß von O ergaben zunächst keine kleineren Kontraktionen als in Ggw. von O, jedoch klingt die Reizung rapide ab. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25** II. 16—23. [26/6.].) GRIMME.

A. Mallat und **F. Géraud**, *Über einen lävulose- und stark eiweißhaltigen Harn.* Der betreffende Harn (nur 500 ccm innerhalb 24 Stdn.) besaß die D. 1,027, eine

rotbraune Farbe, saure Rk. und eine klebrige Beschaffenheit. Er enthielt pro Liter 5,10 g Lävulose, 28,35 g Eiweiß, 1,65 g NaCl u. 3,15 g Harnstoff. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **14**. 103—6. 16/8.) DÜSTERBEHN.

Rudolf Massini, *Über die anaphylaktische Reaktion des Meerschweinchendarms.* Die Verss. wurden mittels des App. von GUGGENHEIM und LOEFFLER (Biochem. Ztg. **72**. 303; C. **1916**. I. 489) angestellt und zeigten das deutliche Auftreten einer Rk. am isolierten Darm des aktiv oder passiv anaphylaktisierten Meerschweinchens durch Kontraktionssteigerung. Die Anaphylaxie kann daher nicht eine ausschließliche Rk. des Blutes sein. Aktive oder passive Tuberkulinanaphylaxie ließ sich nicht nachweisen. — *β-Imidazolyläthylamin* ruft noch in der auf die Rk. folgenden Antianaphylaxie Rk. hervor und bedingt selbst keine Antianaphylaxie. Es ist also nicht identisch mit dem anaphylaktischen Reaktionskörper. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **25**. 179—83. 4/9. [18/2] Basel. Med. Klinik) SPIEGEL.

Ed Friedberger, *Bemerkung zu vorstehender Arbeit von Massini: Über die anaphylaktische Reaktion des Meerschweinchendarms.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Befunde MASSINIS sind lediglich eine Bestätigung der von ihm nicht erwähnten von Vf. und KUMAGAI (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **22**. 301; C. **1915**. I. 754). (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **25**. 183. 4/9.) SPIEGEL.

H. Stanley Redgrove, *Thermodynamische Einwendungen gegen die mechanische Theorie des Lebens.* Die entscheidende Eigenschaft lebender Substanz ist ihre selbständige, ohne äußere Einw. erfolgende Tätigkeit. KEKULÉ hat diese Erscheinung chemisch als bedingt durch wiederholte molekulare Umlagerungen erklärt. Die hieraus entstehende Frage, ob es solche, chemisch genau bestimmte Körper gibt, die solchen wiederholten Umlagerungen unterliegen, wird durch LAARS Theorie der Tautomerie beantwortet, und es werden als Beispiele die Körper mit Keto- u. Enolformel (Acetessigester) u. die Lactim- u. Lactambindungen (Isatin) angeführt. In diesen Fällen beruht der Unterschied auf der Stellung eines H-Atoms. Nach LAAR stellen solche Formelpaare nicht zwei besondere Körper dar, da das H-Atom als zwischen beiden durch die beiden Formeln angegebenen Stellungen hin- und herschwingend vorgestellt wird. Da die Identität der durch die beiden Formeln ausgedrückten einander tautomeren Körper indes eine Frage der Energie ist, so sind wir nicht berechtigt, diese Identität auch anzunehmen, wenn sich herausstellt, daß den tautomeren Körper verschiedene Energiemengen entsprechen. Dies ist der Fall, wenn solche tautomere Körper verschiedene Verbrennungswärmen besitzen. Vf. leitet an den Körpern mit Keto- und Enolformeln ab, daß den beiden tautomeren Formen verschiedene Verbrennungswärmen u. damit verschiedene Energiemengen zukommen; danach sind die beiden tautomeren Formen als verschiedene chemische Einzelkörper anzusprechen. Dann kann aber LAARS Theorie der tautomeren Formen nicht als eine Erklärung dieser chemischen Erscheinungen angenommen werden.

Einen Ersatz für diese Theorie findet Vf. in der Theorie der dynamischen Isomerie. Danach entsprechen jeder der beiden tautomeren Formeln ein besonderer dem anderen isomerer Körper, u. es wird angenommen, daß beide leicht ineinander übergehen können. Unter gewöhnlichen Umständen ist z. B. ein Keton ein Gemisch beider tautomeren Körper, die im Gleichgewicht zueinander stehen, das von der Temp. usw. abhängt. Trifft diese Annahme zu, so muß die Verbrennungswärme eines solchen Körpers zwischen der der beiden isomeren Körper liegen. Dies trifft, wie Vf. an verschiedenen Beispielen zeigt, zu. Mit dem Ersatz der LAARschen Theorie der Tautomerie durch die Theorie der dynamischen Iso-

merie fällt aber eine starke Stütze für die mechanische Theorie des Lebens. Die weiteren Erörterungen betreffen die Gültigkeit der beiden Grundgesetze der Thermodynamik und ihre Eignung zur Unterscheidung zwischen belebter und unbelebter Welt und einige damit zusammenhängende philosophische Betrachtungen. (Chem. News **112**. 271—73. 3/12. 1915.) RÜHLE.

Ralph S. Lillie, *Massenwirkung bei der Aktivierung unbefruchteter Seesterneier durch Buttersäure.* Unbefruchtete Seesterneier können sich zu Larven entwickeln, wenn sie hinreichend lange schwachen Lsgg. von Buttersäure in Meerwasser oder in VAN'T HOFFscher Lsg. ausgesetzt werden. Die zur Erzielung völliger Aktivierung erforderliche Zeit hängt von der Konzentration der Buttersäure ab; werden die Eier nicht genügend lange der Säurelsg. ausgesetzt, so erfolgt nur partielle Aktivierung, nämlich Membranbildung mit nachfolgender unvollständiger Spaltung und Zerfall. Die Aktivierung läßt sich vervollständigen dadurch, daß man die Eier ein zweites Mal der gleichen Lsg. aussetzt. Bei gleichförmigen Temperaturbedingungen schreitet die Aktivierung mit annähernd gleichförmiger Geschwindigkeit fort; innerhalb der Konzentrationen von 0,0005-n. u. 0,006-n. erweist sich diese Geschwindigkeit als annähernd proportional der Konzentration der Buttersäure. — Die beobachteten Tatsachen führen zu dem Schluß, daß die S. das Ei dadurch aktiviert, daß sie sich chemisch mit einem Bestandteil desselben verbindet, bis eine bestimmte Menge eines bestimmten Reaktionsprod. gebildet ist. Die zur Erzeugung dieser Menge erforderliche Zeit ist, in Übereinstimmung mit dem Gesetz der Massenwirkung, umgekehrt proportional der Konzentration der Säure. (Journ. of Biol. Chem. **24**. 233—47. März. Woods Hole u. Worcester.) HENLE.

Hochhaus, Küster und **H. Wolff**, *Über die Anwendung eines neuen Kartoffeltrockenpräparates für zeitgemäße eiweißarme Ernährung und Diabetesdiät.* Bericht über Ernährungsverss. mit der nach dem sogen. „Cölner Verf." hergestellten Nährkartoffelnahrung. Dieselbe stellt ein Trockenkartoffelpräparat dar, welches infolge des geringen Wassergehaltes (12—12,85%) ein hochwertiges Nahrungsmittel von geringem Volumen darstellt. Versuchspersonen waren imstande, täglich bis zu 3170 Calorien mit 73 g Stickstoffsubstanz ohne Widerwillen zu verzehren u. gut auszunutzen. Auch für Kohlenhydratkuren der Diabetiker hat sich das Prod. als sehr geeignet erwiesen. Bezüglich der Preiswertigkeit ist die Trockenkartoffel den übrigen Nahrungsmitteln, wie Fischfleisch, Trockengemüsen etc. außerordentlich überlegen. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 1017—21. 11/9. u. 1050—52. 18/9. Städt. Augusta-Hospital u. Hyg. Inst. d. Akad. Cöln) BORINSKI.

Ed. Justin-Mueller, *Über einen Fall von Lävulose im Harn.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] **11**. 218—19. 15/5. 1915. — C. **1916**. I. 852.) DÜSTERBEHN.

Thomas Addis und **C. K. Watanabe**, *Die Geschwindigkeit der Harnstoffausscheidung.* I. Mitteilung. *Kritik der Gesetze von Ambard und Weill.* (Vgl. MC LEAN, SELLING, Journ. of Biol. Chem. **19**. 31; C. **1915**. I. 751.) Nach AMBARD und WEILL soll die Geschwindigkeit der Ausscheidung des Harnstoffs durch die gesunde Niere lediglich von der Konzentration des Harnstoffs im Blut u. im Harn abhängen. Zahlreiche, an gesunden jungen Leuten im Alter von 20—35 Jahren in der Weise angestellte Verss., daß sowohl der Harnstoffgehalt des Harns u. des Blutes, wie auch die in 1 Stde. ausgeschiedene Harnmenge ermittelt wurde, beweisen, daß das AMBARD-WEILLsche Gesetz nicht zutrifft, u. daß die Geschwindigkeit der Harnstoffausscheidung noch von anderen, bisher unbekannten Bedingungen abhängt. (Journ. of Biol. Chem. **24**. 203—20. März. San Francisco. STANFORD University Medical School.) HENLE.

S. Baglioni, *Thermische Prozesse in Nervenzentren.* III. *Wärmeentwicklung im Zentralnervensystem der Kröte unter den Bedingungen starker Reizung.* (II. Mitteilung vgl. S. 151.) Fortsetzung früherer Verss., jedoch nach Reizung des Zentralnervensystems durch Auflegen von mit 1%ig. Strychninsalzlsg. getränkter Watte oder Filtrierpapier. Es ergab sich, daß im Stadium der Reizung der Grad der Wärmetönung stärker positiv ist als unter normalen Verhältnissen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 657—62. 7/5. Sassari. Physiolog. Inst. der Univ.)
GRIMME.

Shigematsu Shimizu, *Pharmakologische und chemische Forschungen über „Senso", das getrocknete Gift der chinesischen Kröte.* „Senso" wird in China als Cartiotonicum u. Roborans sehr geschätzt. Nach HAYASHI (Dtsch. med. Wochenschr. **1911**. 624) wirkt es ähnlich wie Digitalis, aber 50- bis 100-mal so stark. Vf. konnte daraus 4 Substanzen isolieren, davon aber bisher nur 2, A und B, in reinem Zustande. *A*, aus dem h. alkoh. Extrakt bei Erkalten, das FAUSTs Bufonin ähnlich zu sein schien und digitalisartige Wrkg. zeigte, erwies sich nach wiederholter Reinigung als *Cholesterin.* Eine andere dem *Bufonin* analoge Substanz wurde nicht gefunden. *B.* Das alkoh. Filtrat wurde verdunstet, der Rückstand wiederholt mit Chlf. ausgezogen, der Auszug in PAe. (gleiches Volumen) getropft und diese Behandlung mit der nach 24 Stdn. abgegossenen Fl. noch mehrmals wiederholt. Die zuletzt von der entstandenen Fällung abgegossene Lsg. ließ im Eisschrank nach etwa 8 Tagen eine mikrokrystalline Masse ausscheiden, die aus Gemisch von Chlf. und PAe. oder, wenn ihr noch eine wachsartige Masse beigemischt ist, zunächst nach Waschen mit k. A. aus h. A. umkrystallisiert wurde. Neutrale Verb., ll. in Chlf., Essigsäureanhydrid u. Aceton, swl. in W., Ä., PAe., Bzl., von bitterem Gechmack, addiert kein Br. F. = 209—210°, trotz dieses zu niedrigen F. vielleicht identisch mit dem *Bufagin* von ABEL und MACHT (Journ. of Pharm. and Experim. Therap. **3**. Nr. 3), mit dem es in Zus., physikalischer Beschaffenheit u. Rkk. übereinstimmt. Die Substanz ist von ausgesprochener Wrkg. auf das Herz, steigert den Blutdruck und die Harnflut. Im ganzen den Digitalisglykosiden in der Wrkg. ähnlich, ruft sie am Froschherzen fast stets „Peristalsis" hervor; bei Warmblütern ist das therapeutische Stadium nur von kurzer Dauer, während sich selbst nach kleinen Gaben leicht ein toxisches Stadium einstellt. Diese Substanz ist daher als therapeutisches Agens nutzlos. *C.* Der Rückstand von der alkoh. Extraktion wird mit Bzl. erschöpft, der Auszug unter vermindertem Druck auf Wasserbad verdampft und der Rückstand in Ä. gelöst. Verss., aus dem Rückstand der äth. Lsg. eine chemisch reine, krystallinische Substanz zu gewinnen, scheiterten bisher; beim Benzoylieren oder beim nachfolgenden Verseifen scheint eine Veränderung einzutreten, da dem Verseifungsprod. jede charakteristische pharmakologische Wrkg. fehlte. Die vorläufig als *Bufotoxin* bezeichnete amorphe Substanz war nur durch Waschen des Benzolrückstandes mit PAe. und Fällung aus alkoh. Lsg. durch Eingießen in viel h. W. gereinigt. Sie erweicht bei 78° und schmilzt bei 83—85°, ist N-frei. Sie wirkt örtlich anästhesierend u. nach Absorption als medulläres Krampfgift, das den wirksamsten Gliedern der Pikrotoxingruppe gleichwertig ist. — *D.* In der wss. Lsg. des Senso findet sich *Adrenalin* oder eine adrenalinähnliche Substanz, wie typische Farbreaktionen und die starke sympathomimetische Wrkg. anzeigen. Isolierung der betreffenden Substanz in reinem Zustande u. ihre nähere Charakterisierung mußte wegen Materialmangels unterbleiben (Journ. of Pharm. and Experim. Therap. **8**. 347—83. Juli. [7/4.] Tokyo. Pharmak. Inst. d. Kaiserl. Univ.)
SPIEGEL.

John Tait und **Harold Pringle**, *Über die Zunahme des „Tonus", die mit der Wirkung von Strophanthus auf das Herz verknüpft ist.* Die zuweilen als Tonus-

erhöhung bezeichnete besondere langsame Zusammenziehung, die beim tief strophanthinisierten Herzen den deutlichen aktiven Zusammenziehungen vorangeht, hat nichts mit physiologischer Betätigung im Muskel zu tun, da sie mit keinem Widerstandszustand verbunden ist. Sie ist vielmehr, entsprechend der Vermutung SCHMIEDEBERGs und trotz der gegenteiligen Ansicht von ROY, als Zunahme der Elastizität zu deuten. (Journ. of Pharm. and Experim. Therap. **8**. 339—46. Juli 1916. [20/12. 1915.] Edinburgh. Lab. f. Physiol. d. Univ.) SPIEGEL.

Robert A. Hatcher und **Cary Eggleston**, *Ein Beitrag zur Pharmakologie des Novocains.* Im allgemeinen gilt als feststehend, daß Novocain nur $^1/_6$—$^1/_{10}$ so giftig sei, als Cocain, doch ist schon mehrfach darauf hingewiesen, daß seine Giftigkeit von der Art der Beibringung u. besonders von der Geschwindigkeit des Eintritts in den Kreislauf abhängt. Die vorliegenden Verss. ergeben neben diesem Einfluß auch die Konzentration der Lsg. und die Art des Versuchstieres als maßgebend. Am größten ist die Giftigkeit, wenn konz. Lsgg. schnell in die Vene gebracht werden. Dann sind 40 mg pro kg tödlich für Katzen u. Kaninchen, wahrscheinlich auch für andere Tiere, u. viel geringere Gaben noch Ursache schwerer und selbst bedenklicher Erscheinungen. Bei langsamer Einführung in die Vene oder unter die Haut verursachen dagegen sehr viel größere Mengen lediglich vorübergehende Störungen. Bei *Cocain* zeigt sich zwar ähnliche Veränderlichkeit der Wrkg. mit der Anwendungsart, aber in geringerem Grade. Bei subcutaner Injektion von Novocain gemeinsam mit *Epinephrin* wird die Absorption des ersten erheblich verzögert, und demgemäß die Giftigkeit für die Katze vermindert. Bei intravenöser Zufuhr einer solchen Mischung ergibt sich synergetische, verengende Wrkg. auf die Blutgefäße mit antagonistischem Einfluß auf die Giftigkeit, der wahrscheinlich der Wrkg. des Epinephrins auf das Herz zuzuschreiben ist. Durch vorherige Anwendung von *Chloralhydrat*, das das Atemzentrum schwächt, wird die Giftigkeit des Novocains in wechselndem Grade gesteigert. — Aus dem kreisenden Blute wird das Novocain schnell durch die Leber entfernt u. wahrscheinlich zerstört. Nichts oder sehr wenig von dem Mittel wird unverändert im Harn bei der Katze ausgeschieden. (Journ. of Pharm. and Experim. Therap. **8**. 385—405. Juli. [19/5.] CORNELL University. Medical College. Lab. f. Pharmakol.) SPIEGEL.

Hugh Mc Guigan, *Der Einfluß von Atropin und Pilocarpin auf die Glykogenfunktion.* Nach MORAT (Lyon médical **1883**. 545) soll Pilocarpin die B. von Zucker aus Glykogen anregen, daher die Menge des Blutzuckers steigern, Atropin die entgegengesetzte Wrkg. haben. Während die Angaben mehrerer Forscher hiermit in Einklang stehen, konnten MACLEOD (Amer. Journ. Physiol. **22**. 393; C. **1908**. II. 1196) und MOSENTHAL (Journ. of the Americ. Medic. Association **58**. 777) keinen Anhalt dafür finden. Auch Vf. fand bei eingehenden Unterss. keinen Beweis für die Ggw. von glykosekretorischen Nerven, die die Voraussetzung für die angenommene Wrkg. sein müßte. Atropin bewirkt zwar, wahrscheinlich durch Erregung, gewöhnlich eine Vermehrung des Blutzuckers, Pilocarpin niemals eine solche in merklichem Grade und oft nach einigen Stunden eine Verminderung, wahrscheinlich auf Grund von Abspannung und Ermüdung. Die Zunahme durch Ätheranästhesie wird aber durch Atropin u. Pilocarpin nicht beeinflußt, u. selbst starke Gaben Atropin vermindern nicht die Hyperglykämie, die auf Reizung des Plexus coeliacus eintritt. (Journ. of Pharm. and Experim. Therap. **8**. 407—15. Juli. [31/5.] Northwestern University. Medical School. Lab. f. Pharmakol.) SPIEGEL.

A. Loeser, *Über die Einwirkung einiger Chininderivate auf den Schweinerotlaufbacillus.* Es wurden Verss. in der Weise angestellt, daß die Lsgg. der Chinin-

derivate auf die Bacillen im Reagensglase bestimmte Zeit einwirkten, dann die in der Alkaloidlsg. suspendierten Bacillen Mäusen intraperitoneal injiziert, und die Erscheinungen an den Tieren beobachtet wurden. Verwendet wurden die Chlorhydrate von *Chinin*, *Hydrochinin*, *Äthylhydrocuprein* (Optochin) u. *Isopropylhydrocuprein*. Es ergab sich, daß diese Substanzen sämtlich die Rotlaufbacillen abzutöten vermögen, wobei Optochin am stärksten wirkt, dann Isopropylhydrocuprein, Hydrochinin, am schwächsten Chinin. Wird aber an Stelle von W., das an sich nach einiger Zeit die Bacillen stark schädigt, Ziegenserum verwendet, so wird die Wrkg. der Alkaloide stark gehemmt. — Schließlich wurde versucht, ob die Serumbehandlung mit Rotlauf infizierter Mäuse durch gleichzeitige Behandlung mit Optochin wirksamer gestaltet werden kann. Es ergab sich im Gegenteil eine Verminderung der Serumwrkg. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **25**. 140—53. 4/9. 1916. [26/10. 1915]. Berlin. Bakteriolog. Abtlg. d. Patholog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Th. Bokorny, *Hefenversuche über den Harnstoff als Stickstoffquelle. Vergleich mit anderen Stickstoffsubstanzen.* (Vgl. S. 585.) Die Verss. über die *Fettanreicherung und N-Ernährung der Hefe* wurden fortgesetzt. Die mit *Harn* als N Quelle angestellten Verss. ergaben nur einen geringen Fettgehalt. Bei Zugabe von Zucker hat sich Harnstoff als eine vortreffliche N-Quelle bewährt; die Trockensubstanzvermehrung innerhalb 5 Tagen erreichte in einem Falle das 19-fache des ursprünglichen Trockengewichtes. Die Zugabe von 0,1 g Hefe auf 70 ccm Harn (aufs 5-fache mit W. verdünnt) hat sich als die günstigste Aussaat erwiesen. (Allgem. Brauer- u. Hopfen-Ztg. **56**. 957—60. 15/7. Sep.) SCHÖNFELD.

Ed. Donath, *Zur Geschichte der Kenntnis der Stickstoffquellen der Hefe.* (Vgl. BOKORNY, S. 585.) Es wird auf die im Jahre 1869 von ADOLF MAYER angestellten Verss. hingewiesen. (Chem.-Ztg. **40**. 716. 23/8. Brünn.) SCHÖNFELD.

Ad. Reinhardt, *Über Latenz von Bakterien bei Kriegsverwundungen.* Unter Latenz der Bakterien versteht man die Erhaltung ihrer Lebensfähigkeit nach dem Eindringen in den Körper unter besonderen Bedingungen. Es wurde beobachtet, daß solides, reaktionsloses Narbengewebe von Schußverletzungen steril ist. Bakterien erhalten sich lebensfähig, wenn sie in Fremdkörperhöhlen, Abszessen, in nekrotischem Material, an und im Fremdkörper einen günstigen Nährboden vorfinden, und wenn sie durch das umgebende Nebengewebe gegen die baktericiden Einflüsse des Organismus geschützt sind. Ferner können sich Bakterien in der Wand der durch Schußverletzungen entstandenen Hämatome u. Aneurysmen latent erhalten. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1304—6. 5/9. Leipzig. Pathol. Inst. d. Städt. Krankenh. St. Georg u. Reservelazarett II. 1.) BORINSKI.

Ernst Lehmann, *Über die sogenannten Bakterienmutationen.* Ein kurzer Überblick über die Entwicklung der Lehre von der Umwandlungsfähigkeit der Bakterien. Das Wesen der Mutation wird definiert als das Neuauftreten oder Verschwinden von den Eigenschaften der den Organismen zugrunde liegenden Einheiten, wobei diese Veränderung ohne den Vorgang der Bastardierung zustande kommen muß. Bei Bakterien kann im exakten Sinne nicht von Mutationen gesprochen werden. Die Bakterien vermehren sich nur asexuell. Geht man bei asexuell sich vermehrenden Organismen auf ein Individuum zurück und betrachtet dessen asexuelle Progenies, so erhält man sogenannte Klone. Bei Veränderungen innerhalb

solcher Klone kann man nur von Klonumbildungen sprechen. Der Ausdruck Mutation ist darum bei Bakterien zu verlassen und durch „Klonumbildungen" zu ersetzen. (Die Naturwissenschaften **4**. 547—51. 8/9. Tübingen.) BORINSKI.

J. E. Greaves, *Reizwirkung des Arsens auf die Stickstoff fixierenden Organismen des Bodens.* Vf. hat früher (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **39**. 542) gefunden, daß As anreizend auf die NH_3-bildenden und nitrifizierenden Bodenbakterien wirkt; dieser Reiz wechselt sehr je nach der Verbindungsform, der Menge und der Art der Anwendung des As. Eine Giftwrkg. des As war erst zu bemerken, wenn die angewendeten Mengen As die im Boden vorhandenen Mengen As weit überstiegen. Es kann also nicht gesagt werden, daß As für die Bodenflora nicht schädlich wäre. Die Grenze, bei der eine solche Schädigung eintritt, zu bestimmen, ist der Zweck vorliegender Arbeit. Der zu diesen Verss. benutzte Boden war der gleiche, der auch früher (l. c) verwendet worden war. Es war ein sandiger Lehmboden mit ziemlich hohem Gehalte an Ca und Fe u. reich an allen für das Pflanzenwachstum wesentlichen Bestandteilen, mit Ausnahme des N, dessen Gehalt niedrig war. Von As-Verbb. wurden verwendet: Na- und Pb-Arsenat, Schweinfurter (Pariser) Grün, As_2S_3 und Zn-Arsenit. Ersteres wurde dem Boden in Lsg., die anderen in festem Zustande zugesetzt. In jedem Falle wurden die Mengen der verschiedenen As-Verbb. so bemessen, daß stets gleiche Mengen As vorhanden waren. Die Feuchtigkeit des Bodens wurde während der Verss. auf 18% gehalten. Die Verss. wurden derart angestellt, daß man mit Petrischalen bedeckte sterilisierte Gläser mit 100 g des lufttrocknen Bodens, denen 2 g Mannit zugefügt worden waren, versah, die As-Verb. zumischte, den Wassergehalt auf 18% brachte und das Ganze wog. Das verdunstende W. wurde wöchentlich wieder ergänzt. Die Gläser wurden während 18 Tagen bei 28—30° gehalten. Dann wurden die Gläser bei 95° getrocknet, die einzelnen Bodenproben zerkleinert u. in je 20 g der Gehalt an Gesamt-N nach LIPMAN und SHARP (1912) bestimmt. Die Verss. ergaben:

Teile As in 1000000 Tln.	Na-Arsenat	Pb-Arsenat	Schweinfurter Grün	As_2S_3	Zn-Arsenit
	mg N in 100 g Boden				
0	18,2	16,1	15,22	9,8	9,1
20	22,4	16,0	13,72	11,2	11,9
40	14,0	16,4	13,02	14,0	9,7
80	14,0	18,9	14,00	15,4	9,6
120	15,0	21,0	8,82	16,2	10,5
160	14,4	21,0	8,32	16,4	9,7
200	14,0	21,7	7,42	14,0	8,4
240	12,6	16,8	6,72	12,8	8,4
280	0	16,1	6,02	11,2	8,4
320	0	16,0	6,00	11,2	9,0
360	0	16,6	6,02	9,8	9,1
400	0	16,8	5,22	9,8	9,1

Es zeigt sich, daß alle diese Verbb., mit Ausnahme des Schweinfurter Grüns eine Erhöhung der N-fixierenden Kraft des Bodens bewirken. Diese Erhöhung ist am größten bei Pb-Arsenat, am geringsten bei Zn-Arsenit. Schweinfurter Grün wirkt unmittelbar als Gift infolge seines Gehaltes an Cu. Na-Arsenat entfaltet Giftwrkg. bereits bei einer Konzentration von 40 auf 1000000. Die erwähnte Erhöhung ist nicht auf eine besondere Eigentümlichkeit gewisser Böden zurückzuführen, denn sie ist bei den verschiedenartigsten Böden zu beobachten; sie ist

vielmehr zum größten Teile darauf zurückzuführen, daß das As solche Bakterien vernichtet, die die nitrifizierenden Bakterien in ihrer Entw. schädigen. Als Energiequelle wirken die As-Verbb. nicht. Weitere Verss. zeigten, daß an organischen Stoffen reiche Böden gleichviel N fixierten in Ggw. von As und Abwesenheit von Mannit, als in Ggw. von diesem und in Abwesenheit von jenem. Die Erhöhung ist am größten, wenn der Gehalt an wasserlöslichem As etwa 10 auf 1000000 beträgt. Diese Menge übersteigt noch diejenige, die in den meisten Böden vorhanden ist; es ist somit wahrscheinlich, daß im landwirtschaftlichen Betriebe As die Bakterientätigkeit des Bodens erhöht und nicht verzögert. Bei Verss. mit einer Art Azotobakter zeigte sich, daß die Erhöhung seiner Tätigkeit durch As auf einer besseren Ausnutzung seiner C-Quelle beruhte. As kann P nicht im Lebensvorgang der N-fixierenden Organismen ersetzen, aber es vermag in gewisser Weise den P aus seinen unl. Verbb. frei zu machen. As reizt die Cellulose lösenden Enzyme der Bakterien, wodurch diese ihre N-fixierende Tätigkeit steigern. Die N-fixierende Kraft eines Bodenauszuges und eines während einiger Zeit getrockneten Bodens wird durch As nur in geringem Maße erhöht, woraus gefolgert werden muß, daß das As hauptsächlich durch Beseitigung thermolabiler Organismen, die im Boden vorkommen, wirkt. (Journ. of Agric. Res. **6**. 389—416. 12/6. Utah. Landwirtschaftl. Vers.-Stat.) Rühle.

Alfonso Splendore, *Der Kampf gegen die Mäuseplage.* Gegen die Mäuseplage haben sich Gifte wenig bewährt, wogegen die Anwendung von Bakterienkulturen, resp. des daraus gewonnenen Virus weitere Verbreitung gefunden hat. Hier kommen vor allem der Löfflersche Mäusebacillus und der Danyszsche Bacillus in Betracht. Vorbedingung für gute Wrkg. ist nicht zu hohes Alter und starke Virulenz. Vf. beschreibt seine Verss. mit einer neuen Virusart, zur Klasse der Colibacillen gehörig, welcher sowohl auf Agar, wie auf Brot sehr leicht ziehbar ist. Die Wrkg. war eine ausgezeichnete. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. II. 46—49. 21/6.] Rom. Lab. f. landwirtsch. Endomologie d. Univ.) Grimme.

Hans Schaeffer, *Versuche über Abtötung von Diphtheriebacillen durch Optochin und Eucupin.* Verss. zeigten, daß das Optochin hydrochl. noch in der Konzentration von 1 : 10000, zuweilen von 1 : 20000 gegenüber Diphtheriebacillen entwicklungshemmend wirkt. Chinin. hydrochlor. hemmt nur bis zu einer Verdünnung von von 1 : 4000. Um eine Abtötung von Diphtheriebacillen zu erreichen, war bei einer Einwirkungsdauer von 45 Minuten eine Konzentration von 1 : 400, zuweilen auch nur von 1 : 800 nötig. In anderen Verss. war die Abtötung durch eine Konzentration von 1 : 400 schon in 10 Minuten erreicht. Wirksamer als das Optochin erwies sich das Eucupin (Amylhydrocuprein). Im Hemmungsvers. waren Konzentrationen von 1 : 100000 in vielen Fällen, Konzentrationen von 1 : 50000 in allen Fällen wirksam. Abtötung erfolgte gegenüber einem Stamm in der Konzentration 1 : 2000, bei einem anderen Stamm noch in der Konzentration 1 : 8000. Um Anhaltspunkte für die Wirksamkeit des Optochins und Eucupins im Organismus zu gewinnen, wurden auch Abtötungsverss. im Menschenserum ausgeführt. Auch diese Verss. fielen günstig aus. Da die geprüften Mittel ferner, wie aus ihrem Anästhesierungsvermögen hervorgeht, in die Tiefe des Gewebes einzudringen vermögen, erscheinen sie zur lokalen Desinfektion besonders geeignet. Einprozentige Lsgg. können ohne jedes Bedenken zum Gurgeln wie zum Pinseln der Tonsillen benutzt werden. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 1041—42. 18/9. Frankfurt a. M. Bakter. Abt. d. Hyg. Univ.-Inst.) Borinski.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. Golse, *Kontrolle der Reinigung des Wassers durch die Javellisierung nach Entfernung des aktiven Chlors durch Natriumhyposulfit.* Der Nachweis der stattgefundenen Javellisierung des W. wird dadurch geführt, daß man den im W. enthaltenen geringen Hyposulfitüberschuß mit $AgNO_3$ oder KJO_3 + KJ reagieren läßt. In ein Reagensrohr aus weißem Glas gibt man 20 ccm des fraglichen W. und 1 ccm 5%ig. $AgNO_3$-Lsg., schüttelt um und läßt 2 Minuten stehen. Hierauf tröpfelt man unter Schütteln so viel NH_3 hinzu, bis das gebildete AgCl in Lsg. gegangen ist. Bei Ggw. von Hyposulfit erscheint das W. durch das kolloidal gel. Silbersulfid bräunlich gefärbt. Durch Vergleich mit hyposulfitfreiem W. läßt sich auf diese Weise noch 1 mg Hyposulfit im l erkennen. — In einen Scheidetrichter von 150 ccm Fassungsvermögen gibt man 100 ccm destilliertes W., 1 ccm 5%ig. KJ-Lsg., 1 ccm 10%ig. HCl, 1 ccm 0,0144‰ig. KJO_3-Lsg. (1 ccm der letzteren = 0,1 mg Natriumhyposulfit) u. 1—2 ccm Bzl. und schüttelt kräftig durch. Die sich an der Oberfläche ansammelnde Benzolschicht besitzt eine schwach rosa Färbung. Wiederholt man diesen Vers. unter Ersatz des destillierten W. durch das zu prüfende W. unter sonst gleichen Bedingungen, so wird bei dem hyposulfithaltigen W. die Färbung der Benzolschicht eine schwächere als beim destillierten W. sein. Auch kann man in der Weise verfahren, daß man durch Zusatz einer entsprechend größeren Menge von KJO_3-Lsg. eine gleichstarke Färbung in beiden Proben herstellt, wodurch eine annähernd quantitative Best. des Hyposulfitgehaltes möglich ist. — Nur in dem äußerst seltenen Fall, daß bei der Entfernung des aktiven Chlors gerade die äquivalente Menge Hyposulfit zugesetzt worden ist, wird der Nachweis der stattgefundenen Javellisierung unmöglich sein. — Um zu entscheiden, ob beim Zusatz des Hyposulfits ein Überschuß an aktivem Chlor vorhanden war, ist es erforderlich, die Menge des zugesetzten Hyposulfits zu kennen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **14**. 8—13. 1/7.) DÜSTERBEHN.

Serger, *Chemische Wasserreinigungsmethoden für den Gebrauch im Felde und ihre Prüfung.* Die Prüfungen erstreckten sich auf das Desazon (Chlorkalk) der Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER-Elberfeld, auf Bromsalzsäure nach RIEGELS Patent der Gesellschaft für Sterilisation-Berlin u. auf Kaliumpermanganat. Durch jedes der genannten Verff. wird die ursprüngliche Zus. des behandelten W. wesentlich verändert. Bei dem Desazonverf. gelangt Harnstoff, bei RIEGELS Methode KBr, NaBr u. Na_2SO_4, bei der Kaliumpermanganatmethode $MnSO_4$, Weinsäure und Na_2SO_4 in das W. Vf. gelangt auf Grund der chemischen Analysenergebnisse, besonders der Oxydationsergebnisse, zu dem Resultat, daß aller Wahrscheinlichkeit nach in bakteriologischer Hinsicht das Desazonverf. das beste, das Bromverf. ein weniger gutes und das Kaliumpermanganatverf. ein noch schlechteres Ergebnis liefern wird. Die bakteriologische Unters. bestätigte diese Annahme. Diese Übereinstimmung der chemischen u. bakteriologischen Unters. liefert den Beweis, daß die erstere die letztere gut ergänzen kann, sofern die angewandten Reinigungsmittel Oxydationsgifte sind. Die Ausführung erfolgt dann so, daß einem Liter dest. W. 2 Tropfen NH_3-Lsg. hinzugefügt werden, und dieses W. dann dem Reinigungsprozeß unterworfen wird. Nur wenn NH_3 zu salpetriger S. oxydiert wird kann man einer entkeimenden Wrkg. des Mittels sicher sein. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **81**. 379—86. 15/7. Chem.-pharm. Abt. der Kaiser WILHELM-Akademie. Berlin.) BORINSKI.

A. Mallat, *Über die vergleichsweise Einwirkung des Phenolphthaleins auf Natriumdicarbonat und natürliches Vichysalz.* Vf. hat die Frage, ob die Bindung der

CO_2 im natürlichen Vichysalz eine andere als im $NaHCO_3$ sei, bezw. ob das natürliche Vichysalz in fester oder gel. Form sich bei einer höheren Temp. zers. als das $NaHCO_3$, experimentell mit Hilfe des Phenolphthaleins geprüft u. dabei folgendes festgestellt. Bezüglich der Einw. des Phenolphthaleins ist ein Unterschied zwischen dem natürlichen Mineralwasser von Vichy u. einer zuvor mit CO_2 beladenen wss. $NaHCO_3$-Lsg. nicht vorhanden. Das natürliche Vichysalz zers. sich in fester und gel. Form durch die Hitze nicht anders, als das $NaHCO_3$; beide gehen bei derart nahe beieinander liegenden Tempp. in neutrales Carbonat über, daß ein Unterschied zwischen den beiden Salzen, wenn ein solcher existieren sollte, nicht wahrnehmbar ist. Das $NaHCO_3$ scheint etwas widerstandsfähiger gegen den Zerfall zu sein, als das Vichysalz. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **11**. 113—17. 15/3. 1915.) DÜSTERB.

C. Galaine und **C. Houlbert**, *Zur Vertreibung der Fliegen aus unseren Wohnungen.* Aus ihren Beobachtungen schließen Vff., daß das Fliegenauge nur weißes Licht gut wahrnimmt; durch die höchstbrechbaren Strahlungen, Violett u. Indigo, wird es gar nicht beeinflußt, anscheinend ein wenig, aber in unangenehmer Weise, durch Blau u. Grün, während Gelb u. Orange besser vertragen werden u. Rot wie Dunkelheit wirkt. In einem nur durch blaue oder grüne Scheiben erleuchteten Zimmer werden die Fliegen zunächst unruhig, dann untätig. Öffnet man nun ein Fenstervierеck, so entfliehen sie schnell durch das eintretende Bündel weißen Lichtes. Es werden verschiedene praktische Anordnungen zur Nutzbarmachung dieser Beobachtung vorgeschlagen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 132—35. 31/7.) SPIEGEL.

P. Carles, *Müssen die in den Nahrungsmitteln in wägbarer Menge aufgefundenen Zinnverbindungen als giftig angesehen werden?* (Ann. des Falsifications **8**. 270—72. Juli—August 1915. — C. **1916**. I. 517.) DÜSTERBEHN.

Jacques Neumann, *Strophanthusvergiftung.* Beschreibung eines Falles von Vergiftung durch Tinctura Strophanthi. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1292—93. 5/9. Hamburg-Barmbeck. Direktorialabteil. d. allgem. Krankenhauses.) BORINSKI.

August Postolka, *Über Pilzwachstum in Hühnereiern.* Die Angabe von KOSSOWICZ (Die Zersetzung u. Haltbarmachung der Eier. Wiesbaden [BERGMANN] 1913), daß alte Eier von Schimmelpilzen leichter durchdrungen werden als frische, wird in gewissem Umfange bestätigt. Von großer Bedeutung für die Haltbarkeit ist reichliche Hühnerhaltung, wie durch von BRTNIK demnächst zu veröffentlichende Forschungsergebnisse erwiesen wurde. Die bakterielle Zers. ist nicht immer ohne weiteres beim Durchleuchten des Eies zu erkennen, wohl aber fast immer die durch Schimmelpilze verursachte, doch tritt die sogen. „Eifäulnis“ unter sehr verschiedenartigen Bildern auf (vgl. Wiener tierärztl. Monatsschr. **1916**. Nr. 3), auch bzgl der Durchlässigkeit für Licht. Intensivstes Pilzwachstum fand sich sowohl bei natürlicher als bei künstlicher Infektion stets an der Testacea, bei jener sehr selten im Dotter, vielleicht nur bei intrauteriner Infektion. Am günstigsten scheinen die Bedingungen in der Luftkammer. Bei den natürlichen Infektionen handelte es sich, entsprechend der Angabe von KOSSOWICZ, vorwiegend um *Penicillium glaucum* und *Cladosporium herbarum*, künstliche Ansteckung gelingt aber auch mit anderen Schimmelpilzen. Selbst bei ausgebreiteter Verpilzung können Fäulniserscheinungen fehlen. Eiweiß u. Dotteroberfläche wurden bei unzers. Eiern (frisch gelegte wurden nicht untersucht) stets alkal. gefunden, der Dotter selbst aber sauer. Zur Erläuterung werden 34 typische Untersuchungsergebnisse im einzelnen wiedergegeben. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **46**. 320—30. 2/9. Wien.) SPIEGEL.

Alexander Kossowicz, *Die Priorität der Feststellung des Eindringens der Bakterien durch die intakte Eischale unter natürlichen Verhältnissen, eine Notiz zu Rullmanns Abhandlung: „Über den Bakterien- und Katalasegehalt von Hühnereiern"* In der erwähnten Abhandlung (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 45 219; C. **1916**. I. 1178) ist die Schrift des Vfs.: „Die Zersetzung u. Haltbarmachung der Eier" (Wiesbaden [BERGMANN] 1913) ausgiebig erwähnt. Um so mehr überrascht es, daß RULLMANN meint, daß ein Beweis für das Eindringen von Bakterien durch die vollkommen unverletzte Eischale unter annähernd natürlichen Verhältnissen bisher eigentlich nicht erbracht wurde. Vf. meint, einen solchen für den von ihm für den wichtigsten Eiverderber gehaltenen Proteus vulgaris in der genannten Schrift einwandfrei erbracht zu haben. Weitere Bemerkungen betreffen die Verwertung der Literatur durch Vf. und durch RULLMANN. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **46**. 330—33. 2/9. Wien.) SPIEGEL.

J. Laborde, *Anormale algerische Weine.* Es werden die Analysen von vier algerischen Rotweinen des Jahres 1914 mitgeteilt. Die erhaltenen Werte zeigen, daß diese Weine von Trauben stammen, welche von der grauen Fäule befallen waren. Eine besonders auffällige Zus. zeigt der Wein Nr. 4: 10,6 Vol.-% A. 56,15 g Trockenextrakt, 2,85 g Asche, 0,51 g Kaliumsulfat, 9,40 g Gesamtacidität, 0,51 g flüchtige S., 2,27 g Weinstein, 4,43 g Gesamtweinsäure, 4,43 g Gesamtkali, 5,00 g reduzierende Zucker, 8,16 g reduzierende Zucker nach der Verzuckerung, 9,46 g Glycerin, 2,64 g Tannin u. Farbstoffe, 2,50 g Citronensäure, saccharimetrische Ablenkung: $+4^0$, Verhältnis Glycerin : A. 11,2. Die Citronensäure dürfte den Wein ganz oder teilweise zugesetzt worden sein. Die Hypothese, wonach die Botrytis cinerea ein Citronensäurebildner sei, konnte bisher nicht experimentell bewiesen werden. (Ann. des Falsifications **8**. 249—53. Juli—August 1915. DÜSTERBEHN.

H. Astruc und **R. Callaudaux**, *Analysen von Weinen des Gard und der Camargue der Ernten 1913 und 1914.* Es werden die Analysen von 56 Weinen des Jahrgangs 1914 und 33 des Jahrgangs 1913 aus den obigen Weinbaubezirken mitgeteilt. (Ann. des Falsifications **8**. 253—65. Juli—August 1915.) DÜSTERB.

J. Stern, *Moste des Jahres 1915 aus den Weinbaugebieten der Nahe und des Glans, des Rheinthals unterhalb des Rheingaues, des Rheingaues, der Lahn, des Rheins und des Mains.* Es wurden 423 Moste (404 Weiß-, 19 Rotmoste) untersucht (vgl. Vf., Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **30**. 334; C. **1916**. I. 172). Es wurde gefunden:

	im Amtsbezirk	im Reg.-Bez. Wiesbaden
Bei Rotmosten:		
Höchstes Mostgewicht	$86,5^0$ bei 6,75‰ S.	$92,1^0$ bei 9,53‰ S.
Bei Weißmosten:		
Höchstes Mostgewicht	$106,7^0$ bei 8,32‰ S.	$119,1^0$ bei 11,17‰ S.
Niedrigstes Mostgewicht . . .	$55,1^0$ bei 9,75‰ S.	$54,6^0$ bei 10,69‰ S.
Höchster Säuregehalt	15,75‰ S. bei 63^0	13,87‰ S. bei 62^0
Niedrigster Säuregehalt . . .	5,70‰ S. bei 72^0	6,37‰ S. bei $78,5^0$.

Das Durchschnittsergebnis dürfte auf eine gute halbe Ernte zu bemessen sein. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 127—29. 1/8. [8/6.] Kreuznach. Öffentl. Nahrungsmitteluntersuchungsamt des Kreises Kreuznach.) RÜHLE.

Lindet, Arpin und **Dumée**, *Der Zusatz von Reismehl zum Weizenmehl bei der Brotbereitung.* Vff. haben die Frage eines ev. Zusatzes von Reismehl zum Weizenmehl bei der Brotbereitung im Auftrage des Landwirtschaftsministeriums geprüft

Das Ergebnis dieser Prüfung ist eine Ablehnung des Reismehlzusatzes, weil ein solcher das Aussehen des Brotes nachteilig beeinflußt, die Herst. desselben erschwert u. seinen Nährwert verringert. Der einzige Vorteil eines Reismehlzusatzes bestehe in einer beträchtlichen Verringerung der Weizeneinfuhr u. der Goldausfuhr zugunsten der den Reis liefernden Kolonien. (Ann. des Falsifications **8**. 240—44. Juli—August 1915.) DÜSTERBEHN.

L. Lindet, *Apparat zum Messen der Kohlensäure bei einer alkoholischen Gärung.* Bei Gelegenheit der in Gemeinschaft mit ARPIN u. DUMÉE (s. vorst. Ref.) unternommenen Verss. über den Wert des Reisbrotes hat Vf. u. a. die Gärung der Brotteige untersucht und sich zum Messen der sich bei dieser Gärung entwickelnden CO_2 des nachstehend beschriebenen App. (Fig. im Original) bedient. Dieser besteht in der Hauptsache aus einem unten tubulierten Gastrocknungsturm. Der untere Tubus steht mit einem doppelt gebogenen Rohr in Verb., welches am oberen Ende leicht nach unten gebogen u. in eine feine Spitze ausgezogen ist, um ein leichtes Abtropfen der Fl. zu ermöglichen. Der obere Bogen der Röhre befindet sich in einer Höhe, die 3—4 cm unter der oberen Öffnung des Turmes liegt. Dieser ist bis zur Ausflußhöhe des doppelt gebogenen Rohres mit Petroleum gefüllt und mit einem zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen, der die CO_2-Zuleitungsröhre und eine vertikale Röhre trägt, welche unten an der Petroleumoberfläche endigt und oben in dem Stopfen eines umgekehrten, ebenfalls mit Petroleum gefüllten Kolbens befestigt ist. Die sich bei der Gärung entwickelnde CO_2 drückt das Petroleum aus der doppelt gebogenen Röhre heraus in ein untergestelltes Meßglas, während zugleich aus dem umgekehrten Kolben Petroleum nachfließt und so ein konstantes Niveau des Petroleums in dem Turm herstellt. (Ann. des Falsifications **8**. 295. Sept.—Okt. 1915.) DÜSTERBEHN.

Kurt Brauer, *Das Nützliche und Schädliche im Kaffee unter besonderer Berücksichtigung des Thumverfahrens.* Vf. macht im Anschluß an die Arbeit von H. FREUND (Pharm. Zentralhalle **56**. 343; C. **1915**. II. 1151) darauf aufmerksam, daß er bereits früher (Ztschr. f. öffentl. Ch. **20**. 270; C. **1914**. II. 797) über den gleichen Gegenstand gearbeitet habe. (Pharm. Zentralhalle **57**. 580—81. 24/8. Cassel. Öffentl. Unters.-Station von Dr. WACKENRODER.) DÜSTERBEHN.

K. Lendrich, *Über Kaffee und Kaffeebereitung.* Statistische Mitteilungen über die Produktion u. Verbrauch des Kaffees. Angaben über seine chemische Zus., ihre Veränderung beim Rösten und die verschiedenen Zubereitungsarten. Dem von DENNSTEDT (Chem.-Ztg. **40**. 383; C. **1916**. I. 1178) empfohlenen Verf. kommt weder in bezug auf die Gewinnung der in W. l. Extraktstoffe gegenüber den bisher gebräuchlichen Verff ein wirtschaftlicher Wert zu, noch ist es diesen in bezug auf den erreichten Geschmack u. Aroma gleichwertig. (Gesundheitsingenieur **39**. 389 bis 395. 2/9. Hamburg.) BORINSKI.

P. Carles, *Der Zichorienkaffee.* Ein Caramelgehalt der gerösteten Zichorienwurzel wird bisweilen als Verfälschung beanstandet. Vf. legt dar, daß die Schnitzel der nicht gerösteten Wurzel bis zu 50% Zucker enthalten können, wovon 10% linksdrehend u. reduzierend, 40% rechtsdrehend u. nicht reduzierend sind. Beim Rösten geht je nach der Arbeitsweise ein geringerer oder größerer Teil des Zuckers bis zu 50%), und zwar zuerst der linksdrehende, verloren. Die Röstung sollte so geleitet werden, daß möglichst viel Zucker erhalten bleibt. Im Interesse des Rösters dürfte es liegen, auf Kosten des Zuckers möglichst viel Caramel zu erzeugen u. den Bitterstoff völlig unverändert zu lassen. Es wurden indessen auch

Handelsmarken von gerösteter Zichorie mit auffallend hohem Zuckergehalt, z. B 32, 26, 27 u. 44%, gefunden. (Ann. des Falsifications 8. 337—38. Sept.—Okt. 1915. DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

O Ferrier, *Die cephalorhachitische Flüssigkeit der Tetanuskranken.* (Vgl. S. 26. Vf. hat die cephalorhachitische Fl. von 6 Kranken, welche mit intrarhachitischer Einspritzungen von Antitetanusserum behandelt worden waren, untersucht u. dabe einen anormal hohen Gehalt an Glucose (0,700—0,930 g) u. Harnstoff (1,00—1,350 g gefunden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **11**. 21—22. 15/1. 1915.) DÜSTERBEHN.

Joseph Khouri, *Allgemeine Zusammensetzung eines milchsaftähnlichen Rippenfellergusses tuberkulöser Natur.* Die grauweiße, milchähnliche, schwach alkalisch reagierende Fl., $D.^{15}$ 1,022, zeigte folgende Zus. W.: 921,40 g, Trockensubstanz bei 100°: 78,60 g, Gesamtproteinstoffe: 60,96 g, Serin: 33,34 g, Serumglobuline Fibrin, Albumosen und andere Eiweißkörper: 27,66 g, alkoh. Extrakt (Harnstoff Xanthinkörper): 5,34 g, äth. Extrakt (Fett etc.): 4,48 g, l. Mineralstoffe: 6,20 g, unl Mineralstoffe: 1,50 g in 1000 ccm. Urobilin, Gallenfarbstoffe und Glucose fehlten Die bakteriologische Unters. ergab die Ggw. einiger KOCHscher Bacillen. (Journ Pharm. et Chim. [7] **11**. 68—69. 15/2. 1915.) DÜSTERBEHN.

Visco Sabato, *Die Einspritzung von Quecksilberchlorid in das Rückgrat und die Behandlung diplokokker Meningitis.* Bericht über die Behandlung von Genick starre mittels $HgCl_2$-Injektionen. Eingespritzt wurden je nach Lebensalter der Kranken 0,008—0,002 g $HgCl_2$ in 2‰ig. Lsg. in physiologischer Serumlsg. jeden 2. Tag. Die Mortalität ging auf 15,38% zurück, während sie bei Behandlung mit Antimeningokokkenserum 45% betrug Beobachtet wurden 26 Fälle. (Atti R. Accad dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 672—76. 7/5. Rom. Krankenhaus Santa Sabina für ansteckende Krankheiten.) GRIMME.

Alessandro Lanfranchi, *Neuere Untersuchungen über die Möglichkeit des Übergan ges tierischer Trypanosomen auf den Menschen. Biologische Reaktionen menschlicher und tierischer Trypanosomen zur Identifizierung des Virus. IV.* (III. Mitteilung vgl. S. 340.) Weiterführung der Verss. mit dem Erfolg, daß die drei Virusarten: Surra, Lanfranchii und gambiense höchst wahrscheinlich auf eine Urform zurückführbar sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 669—72. 7/5 Bologna. Inst. f. Pathol. u. klin. Veterinärmedizin d. Univ.) GRIMME.

Alessandro Lanfranchi, *Neuere Untersuchungen über die Möglichkeit der Übertragung tierischer Trypanosomen auf den Menschen. Biologische Reaktionen menschlicher und tierischer Trypanosomen zur Identifizierung des Virus. V.* (IV. Mitteilung vgl. das vorst. Ref.) Experimentelle Besprechung der Verwandtschaftsverhältnisse der wichtigsten Trypanosomenarten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 704—8. 21/5. Bologna. Inst. f. Pathol. u. klin. Veterinärmedizin d. Univ. GRIMME.

Schlenzka, *Erfahrungen mit dem Wundöl Granugenol (Knoll).* Granugenol hat sich als bindegewebeanregendes Mittel gut bewährt. Mit gleichen Teilen Zinkoxyd u. etwas Olivenöl gemischt, bewirkte es eine erhebliche Beschleunigung der Epithelisierung. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 1032. 11/7. Berlin. Reservelazarett Landwehroffizierkasino.) BORINSKI.

Gotthold Herxheimer, *Über die Gruber-Widalsche Reaktion bei typhusschutzgeimpften Gesunden und Typhuskranken.* Bei Typhusschutzgeimpften treten im Blute Agglutinine gegen Typhusbacillen auf; sie brauchen einige Zeit zur Entw., und in den ersten Tagen gehen etwa vorhandene Agglutinine unter dem Einfluß der Impfung sogar vorübergehend zurück. Ähnlich ist es beim Typhus selbst. Besonders schnell treten die Agglutinine bei Personen mit starken klinischen Reaktionserscheinungen auf. In der Regel haben sich ca. 8 Tage nach der Impfung Agglutinine ausgebildet, deren höchste Titerhöhe zwischen 14 Tagen bis 2 Monaten erreicht wird; dann wird der Titer weit geringer, bleibt aber meist bis ca. 1 Jahr in mittlerer Höhe stehen. Infolgedessen ist die GRUBER-WIDALsche Rk. an sich bei Typhusimmunisierten diagnostisch kaum verwertbar, und auch eine Best. des Schwellenwertes versagt völlig; ebenso die Nebenagglutination auf Paratyphus B-Bacillen. Dagegen läßt sich eine mehrfach vorgenommene Agglutination mit plötzlichem starken Neigen des Titers, abgesehen von den ersten beiden Monaten nach der Impfung, fast stets diagnostisch im Sinne des Typhus verwerten. Zu beachten ist, daß der Eintritt der Agglutination bei Schutzgeimpften häufig verzögert ist. Typhusbacillen sind im Blut bei Immunisierten nur selten zu finden, offenbar, weil die Schutzimpfung eine länger anhaltende Bakteriämie meist verhindert. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 961—66. 28/8. u. 1003—6. 4/9.) BORINSKI.

Wilhelm Gennerich, *Zur Behandlungsfrage der frischen Luesstadien.* Zwischen der Wrkg. der Hg-Behandlung und der Salvarsankombinationsbehandlung besteht ein grundsätzlicher Unterschied. Erstere wirkt rein symptomatisch u. vermag nur bei stark kumulierender Behandlung vom frischen Stadium an bis über mehrere Jahre hin die Syphilis gelegentlich zu sterilisieren. Ihr Erfolg ist auch in den bestbehandelten Fällen unsicher. Dies ist bei der Salvarsankombinationsmethode nicht der Fall, falls sie im Sinne des Erfinders als Sterilisationsbehandlung angewendet wird, welche auf der planmäßigen Zuführung eines ausreichenden Behandlungsmaßes in möglichst kurzen Pausen beruht. (Münch. med. Wschschr. **63**. 1269 bis 1274. 29/8. u. 1311—15. 5/9.) BORINSKI.

Eugen Csernel, *Ätiologische Untersuchungen bei Fleckfieber.* Vf. ist es gelungen, die Widersprüche, welche die bisherigen Forschungen bezüglich des Erregers des Fleckfiebers gezeitigt haben, aufzuklären. Er hat aus dem durch Venenpunktion gewonnenen Blute von Fleckfieberkranken einen morphologisch variablen Bacillus gezüchtet. Die Erscheinungsformen desselben vereinigen die von den meisten Untersuchern gefundenen morphologischen Eigentümlichkeiten. Die Identität des Bacillus als Erreger des Fleckfiebers wurde durch die Anaphylaxie-, Agglutinations- (1 : 50—1500), Komplementablenkungsprobe und durch Tierverss. nachgewiesen. Besonders die anaphylaktische Probe erwies sich zur Diagnostik zweifelhafter Fälle als sehr geeignet. Zum Auffinden des Erregers in Sekreten dient besonders seine Eigenschaft, auf mit Natriumsulfit entfärbtem Fuchsinagar in roten Kolonien zu wachsen. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 1097—99. 31/8. Zentraluntersuchungsstation d. Kgl. ungar. Minist. d. Inneren.) BORINSKI.

B. Galli-Valerio und F. Messerli, *Komplementbindungsversuche mit Kropfwasser.* (Vorläufige Mitteilung.) Komplementbindungsverss. mit aus W. des von Kropf stark befallenen Ortes Payerne (Kanton Waadt) nach 2 Verff. hergestellten „Antigenen“ und Seren kropfiger und nichtkropfiger Menschen fielen völlig negativ aus. Vff. sehen darin keinen Beweis gegen das Vorhandensein von Antigenen im Kropfwasser, da eine ganze Reihe von Umständen den Ausfall beeinflußt haben kann, u. empfehlen Wiederholung derartiger Verss. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. XX. 2.

u. experim. Therapie I. **25**. 162—64. 4/9. 1916. [23/12. 1915]. Lausanne. Hygien.-parasitolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Max Bürger, *Beobachtungen über cutane Reaktionserscheinungen bei Schutzgeimpften.* Wenn mit Eintritt der Immunität allgemein eine Modifikation des durch Reinjektion des Antigens ausgelösten Entzündungsvorganges gegenüber dem nach der ersten Injektion beobachteten verbunden ist, so müssen sich solche Unterschiede gelegentlich jeder wiederholten Schutzimpfung nachweisen lassen. Zur Prüfung dieser Frage bieten die im Heere in großem Umfange durchgeführten Schutzimpfungen gegen Typhus und Cholera Gelegenheit. Vf. hat davon bei Impfungen von 300 gesunden Mannschaften Gebrauch gemacht. Zur Beurteilung der Beobachtungen ist zu berücksichtigen, daß die Rkk. nicht nur nach Beschaffenheit des Antigens, sondern auch nach der persönlichen Empfindlichkeit der Geimpften verschieden ausfallen. Es ließ sich immerhin feststellen, daß bei wiederholten Impfungen, wenn mindestens 10 Tage dazwischen liegen, bei einer Reihe von Personen die Injektion größerer Antigenmengen mit geringeren Entzündungsreaktionen beantwortet wird. Dabei reagieren unter sonst gleichen Bedingungen die vorbehandelten Hautstellen seltener und rascher als unvorbehandelte. Die Erscheinung ist nicht im Sinne einer lokalen Immunisierung, sondern als unspezifische Allergie zu deuten, denn sie trat nicht häufiger auf, wenn die Nachimpfung mit dem gleichen, als wenn sie mit anderem Antigen, als die Vorbehandlung, vorgenommen wurde (Choleraantigen nach diesem oder nach Typhusantigen). Ein Schluß auf eingetretene oder wieder erloschene Immunität aus den Erscheinungen bei Wiederimpfung ist nicht zulässig. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **25**. 165—78. 4/9. [25/1.].) SPIEGEL.

W. Pfeiler und **R. Standfuß**, *Über Versuche zur Schutzimpfung gegen Schweinepest mit sensibilisiertem Virus.* Nachdem es BRIDRÉ und BOCQUET (Rev. gén. de Médecine vétérinaire **23**. Nr. 267) gelungen ist, das Virus der Pockenkrankheit der Schafe durch längere Einw. von Immunserum zu einem harmlosen u. zuverlässigen Impfstoff zu machen, der sich in Algier und Frankreich im Großen bewährt hat, wurden entsprechende Verss. mit dem Virus der Schweinepest angestellt. Sie haben bisher, bei viertägiger Behandlung des Virus mit der tausendfachen Menge Immunserum, nicht dazu geführt, jenes avirulent zu machen oder den Tieren, die eine Behandlung mit dem Impfstoff überstanden, einen sicheren Schutz gegen die natürliche Infektion zu verleihen. Immerhin wurde ein Ferkel gegen spätere Ansteckung geschützt, woraus die Ermutigung zur Fortführung der Verss. entnommen wird. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **25**. 184—94. 4/9. [29/2.] Bromberg. Abt. f. Tier-hygiene d. Kaiser WILHELM-Inst. f. Landwirtschaft.) SPIEGEL.

Otto Dymling, *Ist die Amboceptorquantität bei der v. Wassermannschen Reaktion gleichgültig?* In einfachen Hämolyseverss. mit reduzierten Komplementmengen zeigt sich Wrkg. von Mehrfachen der Amboceptoreinheit an 5%ig. Blutkörperemulsion auch in den Endergebnissen als Steigerung der Hämolyse. Eine entsprechende Wrkg. zeigen sie auch bei den sogenannten relativen Hemmungen bei WASSERMANNS Rk., bei denen das Komplement zum großen Teil gebunden ist, und ein kleiner Teil für die Hämolyse übrig bleibt. Da nun die Rk. erst bei einem gewissen Grade von Hemmung als positiv gerechnet wird, kann dieses Verhalten von praktischer Bedeutung sein. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **25**. 194—202. 4/9. [19/4.] Stockholm. Lab. d. Kgl. Serafimerlazaretts.) SPIEGEL.

Zadek, *Alkoholismus und Tuberkulose.* Entgegnung auf die Ausführungen

von ORTH (vgl. S. 513) über dieses Thema. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 996—1000. 4/9. Berlin.) BORINSKI.

Rudolf Müller, *Über die Bedeutung der Wassermannschen Reaktion im allgemeinea und im besonderen für die Behandlung der syphilitischen Soldaten.* Polemik gegen die von SCHMIDT (vgl. S. 105) vertretene Ansicht bezüglich der ungenügenden Beweiskraft der WASSERMANNschen Rk. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 1006—8. 4/9. Wien. Klinik f. Geschlechts- u. Hautkrankheiten.) BORINSKI.

H. E. Schmidt, *Über die Bedeutung der Wassermannschen Reaktion im allgemeinen und im besonderen für die Behandlung der syphilitischen Soldaten.* Entgegnung auf vorstehende Ausführungen. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 1008. 4/9. Berlin.) BORINSKI.

Stumpf, *Beitrag zur Kampfgaserkrankung.* Die durch Einatmen von Kampfgas erzeugten Krankheitserscheinungen zeigen das ausgeprägte Bild eines Shocks. Für die medikamentöse Therapie kommen Morphium, Atropin u. Sauerstoffinhalation in Betracht; beim Kollaps ist Kaffein, Campher, Sauerstoffeinatmung, Elektrizität in Anwendung zu bringen. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1308—9. 5/9.) BORINSKI.

B. Coglievina, *Intralumbale Dispargeninjektionen.* (Vgl. S. 416.) Dispargen wurde in zwei Fällen von Meningitis in Form von intralumbalen Einspritzungen angewandt. In beiden Fällen hat es rasche Heilung bewirkt. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 1148—49. 7/9. Aus einem K. K. Epidemiespital der K. K. 7. Armee.) BORINSKI.

W. Schürmann, *Die Thermopräcipitinreaktion als Diagnosticum bei Gonorrhoe, insbesondere bei chronischer Gonorrhoe.* Die von ASCOLI u. VALENTI für die Milzbranddiagnose angegebene „Thermopräcipitinreaktion" hat sich auch für die Diagnose von Gonokokkenerkrankungen gut bewährt. Ist die Rk. bei klinisch gesunden Personen positiv, so kann mit Sicherheit auf eine frühere Gonorrhoe geschlossen werden. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 1094—95. 7/9. Halle. Hyg. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

E. v. Hippel, *Die Gefahren der Optochinbehandlung der Pneumonie für das Sehorgan.* Vf. hält es für unzulässig, die Optochinbehandlung für die allgemeine ärztliche Praxis zu empfehlen, solange nicht das Studium des Präparates so weit gebracht ist, daß eine Gefahr für eine Erblindung nicht mehr besteht. In nahezu zwei Dutzend Fällen ist durch Optochinbehandlung vorübergehende vollständige Erblindung hervorgerufen worden, und in 8 Fällen blieb ein dauernder Schaden des Auges zurück. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 1089—91. 7/9. Göttingen. Univ.-Augenklinik.) BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

René Guoyt, *Unverträglichkeit des Quecksilberbenzoats und Cocainchlorhydrats.* Das 43% Hg enthaltende Mercuribenzoat ist ein wenig beständiger Körper, der sich unter den verschiedensten Einflüssen, z. B. des Lichtes, der Zeit, der Temp., teilweise in HgO, unl. Mercurobenzoat und freie Benzoesäure zers., weshalb auch seine an sich sehr geringe Löslichkeit in W. noch mit der Güte des Präparates schwankt. Aus dem obigen Grunde darf das Mercuribenzoat nur bei niedriger Temp. getrocknet werden. Um die Löslichkeit des Mercuribenzoats zu erhöhen, wird z. B. nach der Vorschrift von GAUCHER auf 1 g Benzoat 0,75 g NaCl zugesetzt. Hierdurch wird aber eine Umsetzung in $HgCl_2$ und Natriumbenzoat, bezw., wenn das Präparat Mercurobenzoat enthält, in Hg_2Cl_2 und Natriumbenzoat hervor-

gerufen, wodurch die Lsg. bei Einspritzungen schmerzhaft wird. Die Ggw. von unl. Hg_2Cl_2 bedingt außerdem eine Unsicherheit des Hg-Gehaltes der Lsg. Eine häufig gebrauchte Vorschrift enthält neben Mercuribenzoat Cocainchlorhydrat. Eine solche Lsg. scheidet sehr bald das gesamte Cocain als freie Base ab. Das gleiche ist der Fall mit Morphinchlorhydrat. Vf. empfiehlt deshalb, das Mercuribenzoat durch HgJ_2 in Verb. mit NaJ zu ersetzen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **11**. 24—30. 15/1. 1915.) DÜSTERBEHN.

Theodor Paul, *Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit und die Aufbewahrung von Arzneimitteln in „Trockenampullen" besonders zur Verwendung im Kriege.* Die Erfahrung hat gelehrt, daß viele Arzneimittellsgg., welche in Ampullen aufbewahrt werden, sich allmählich zersetzen und an Wirksamkeit verlieren. Hierbei spielen physikalisch-chemische Vorgänge eine wesentliche Rolle. Die durch die Zers. des Glases in die Lsgg. gelangenden Hydroxylionen wirken ebenso wie die in äußerst geringen Mengen im dest. W. vorhandenen Verunreinigungen als die Reaktionsgeschwindigkeit stark beschleunigende Katalysatoren. Das typische Beispiel einer derartigen Zers. bieten die in Ampullen eingeschlossenen, sich allmählich gelb färbenden Lsgg. von Morphinsalzen. Der von einigen Seiten vorgeschlagene Zusatz von geringen Mengen HCl zu den wss. Arzneistofflsgg. bietet keine Gewähr dafür, daß die Zers. verhindert wird. Vf. hält die Aufbewahrung zersetzlicher Arzneimittel in Lsg. für unzweckmäßig u. empfiehlt, die Stoffe getrennt, das feste Arzneimittel in „Trockenampullen" und das Lösungsmittel in „Flüssigkeitsampullen" aufzubewahren und die Lsg. erst unmittelbar vor dem Gebrauch anzufertigen. Für die Ampullen werden zweckentsprechende Formen angegeben, welche ein steriles Herstellen der Lösung in der Trockenampulle gestatten. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1317—21. 12/9. München. Pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Chem.) BORINSKI.

Ludwig Pollack, *Narkophin als Ersatz für Morphium.* Narkophin ist ein Doppelsalz aus mekonsaurem Morphin und Narkotin. Das Narkotin besitzt die Eigenschaft, die Wrkg. des Morphiums zu erhöhen. so daß man mit der Hälfte bis zwei Drittel der üblichen Morphiummenge auskommt. Der Gebrauch des Narkophins bedeutet demnach eine Streckung der Morphiumvorräte. Bezüglich der Wirksamkeit wird günstiges mitgeteilt. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 1132—33. 14/9 Berlin. Hansa-Sanatorium.) BORINSKI.

M. Bridel und **N. Delabrière**, *Bemerkungen über die Herstellung von destilliertem Kirschlorbeerwasser.* Nach DE SAINT-SERNIN ist es bei der Herst. des Kirschlorbeerwassers zwecklos, die Blätter vorher zu zerkleinern. Verss. mit Blättern der gleichen Ernte haben indessen ergeben, daß unzerkleinerte Blätter, welche sofort der Dest. unterworfen wurden, ein W. lieferten, welches nur 0,918, bezw. 0,817‰ HCN enthielt, während eine vorherige 16-stündige Maceration den HCN-Gehalt auf 0,931, bezw. 0,999‰ erhöhte. Zerschnittene Blätter lieferten dagegen ein W. mit 1,201, bezw. 1,188‰, fein zerhackte Blätter ein W. mit 1,701, bezw. 1,552‰ HCN. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **11**. 110—13. 15/3. 1915.) DÜSTERB.

E. Léger, *Über das offizinelle Magnesiumcitrat.* (Vgl. S. 75.) Zur Darst. des offizinellen, in 2 Tln. W. von 70° ll. Magnesiumcitrats schlägt Vf. folgende Arbeitsweise vor. Man löst bei gelinder Wärme 100 g Citronensäure in 35 ccm W., läßt erkalten, trägt die Lsg. in 60 g Magnesiumcarbonat ein, welche sich in einer 1 fassenden Porzellanschale befinden, mischt, bringt die pastenförmige M. in nußgroßen Stücken auf Glasplatten und trocknet sie bei 45—50° oder auch bei gewöhnlicher Temp. Das in diesem offizinellen Salz, welches auch in k. W. ll. ist

enthaltene Magnesiumcitrat dürfte eine amorphe Modifikation des Trimagnesiumcitrats sein, welche sich in Berührung mit W. langsam in das swl., 13 Mol. Krystallwasser enthaltende, krystallinische Trimagnesiumcitrat verwandelt. Das an der Luft getrocknete Salz verliert bei 110° 20,40%, das bei 50° getrocknete 23,20% W., während das Trimagnesiumcitrat mit 13 Mol. Krystallwasser einen Verlust von 28,95% erleidet. Dieser Unterschied dürfte dadurch zu erklären sein, daß das offizinelle Salz außer Trimagnesiumcitrat noch überschüssige Citronensäure und unverbundenes Magnesiumcarbonat enthält. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **11**. 157—66. 15/4. 1915.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

H. Kappen, *Zu den Ursachen der Acidität der durch Ionenaustausch sauren Böden.* (Vgl. Landw. Vers.-Stat. **88**. 13; C. **1916**. I. 900.) Durch Prüfung verschiedener *Mineralböden* unter *Rohhumus*bedeckung wurde festgestellt, daß sie sämtlich die Eigenschaft der Acidität durch Ionenaustausch besaßen, so daß also auf die Einw. des Rohhumus auf den Boden die Entstehung der Austauschacidität zurückgeführt werden mußte. Die Wrkg. der Rohhumusbedeckung auf die Mineralböden kann ihre Ursache haben in der Acidität der aus dem Rohhumus ablaufenden u. die Bodenschichten durchsickernden sauren Humuslsg. Die wahre Acidität dieser Rohhumuslsgg. erreichte im höchsten Falle die Wasserstoffzahl $3{,}8 \cdot 10^{-4}$ in der künstlich konz. Lsg.; in natürlichen Lsgg. wird sie etwa 10^{-5} bis 10^{-4} betragen. Die wahre Acidität der Humuslsgg. stimmt annähernd überein mit der von Essigsäurelsgg. gleicher Titrationsacidität; wie von der Essigsäure wird man daher auch von den SS. der Humuslsg. die Befähigung zur B. von Al- u. Fe-Salzen und damit zur Hervorbringung der Austauschacidität der Mineralböden erwarten dürfen. Bei neutralem Mineralboden konnte durch Behandlung mit Rohhumuslsgg. Austauschacidität hervorgerufen werden. Die „*Neutralsalzzers.*“ *durch Rohhumus* erwies sich in der Hauptsache als der gleiche Vorgang, wie die Neutralsalzzers. bei den Mineralböden; sie beruht also auch beim Rohhumus auf dem Austausch von Al- oder Fe-Ionen gegen die Metallionen der Neutralsalzlsgg. Die Befähigung zum Austausch dreiwertiger, der Hydrolyse unterliegender Ionen, die Austauschacidität, wird von manchen an der Rohhumusbildung beteiligten Pflanzenstoffen nicht erst bei der Humifizierung erworben, sondern ist schon eine Eigenschaft der wenig zersetzten Pflanzenstoffe. Diese Befähigung zum Ionenaustausch ist schon frischen Pflanzen eigentümlich. Die Austauschacidität des Rohhumus führt unter natürlichen Verhältnissen, da es sich dabei nicht um die direkte Entstehung freier SS., sondern nur um die von hydrolytisch gespaltenen Salzen handelt, zu keiner nachweisbaren Erhöhung der wahren Acidität der Humuslsgg., so daß von einer Verstärkung ihrer Säurewirkung auf Mineralboden als Folge des Vorganges der „Neutralsalzzers.“ nicht mehr gesprochen werden kann. Es wird gezeigt, daß die Wrkg. der Rohhumuslsgg. auf Mineralboden nicht nur in der Weise vor sich gehen kann, daß die zur Hervorrufung der Austauschacidität notwendige Auflösung von Al_2O_3 und Fe_2O_3 im Boden selbst stattfindet, sondern, wenn vielleicht auch nur zu einem Teil derart, daß die Stoffe bereits aus dem Rohhumus selbst aufgelöst werden und mit der Humuslsg. in austauschfähiger Form in den Boden eindringen. Es wird noch darauf hingewiesen, daß die „Neutralsalzzers.“ durch den Rohhumus vielleicht dadurch auf die Ausbildung der Austauschacidität von unter dem Rohhumus lagernden Böden fördernd wirken kann, daß sie Al- und Fe-Verbb. in austauschfähiger Form in die Humuslsg. hineinbringt. (Landw. Versuchs-Stat. **89**. 39—80. 18/8. Agrik.-chem. Inst. Univ. Jena.) SCHÖNFELD.

Harald R. Christensen, *Versuche und Untersuchungen betreffend verschiedene Impfmittel für Leguminosen, mit besonderer Rücksicht auf das Verhältnis zwischen der Impfwirkung und der Bodenbeschaffenheit.* Die Impfversuche wurden in den Jahren 1905—1910 an sämtlichen dänischen Versuchsanstalten angestellt (vgl. auch Tidsskr. f. Landbrug. Planteavl. **21**. 97). Als Versuchssaat diente überall Luzerne (Medicago sativa), an einzelnen Stationen daneben Medicago lupulina, an einer auch gelbe Lupine. Zur Impfung wurden benutzt a) Impferde von Feldern, wo die betreffenden Pflanzen in gutem Wachstum waren, b) amerikanische Kulturen vom U. S. Department of Agriculture in Washington (nur 1905—1906), c) Kulturen aus der Agrikulturbotanischen Anstalt zu München (nur 1906), d) eine solche aus dem Biologisch-chemischen Laboratorium zu München (nur 1908 an zwei Stationen), e) vom Vf. selbst unter Benutzung von Nährböden in der von HILTNER u. STÖRMER angegebenen Zus. hergestellte Agarkulturen.

Als Hauptergebnis wird bezeichnet, daß durch Anwendung von Bakterienkulturen zur Impfung der genannten Pflanzen ebenso guter Erfolg erzielt werden kann, wie mit Impferde, daß aber nicht gleichgültig ist, welche Bakterienpräparate benutzt werden; die amerikanischen Kulturen waren wertlos. Die der Kultur zu c) nachgerühmte verhältnismäßig große Virulenz kam in keinem Falle zu deutlichem Ausdruck; Impferde hatte ebenso gute Wrkg., in den Lupinenversuchen sogar bedeutend bessere. Die Benutzung von Bakterienpräparaten bietet gegenüber der von Impferde einige Vorteile. Man kann die Impfungen schneller und, besonders wenn die Impferde aus weiter Entfernung bezogen werden muß, billiger ausführen und vermeidet dabei die Überführung von Krankheitskeimen oder Unkrautsamen. Will man Impferde verwenden, so muß man sich überzeugen, daß der Boden, dem sie entstammt, gesunde Saaten trägt und rein ist. Gequetsche Wurzelknöllchen, die auch bei einigen Verss. als Impfmaterial dienten, aber noch nicht genügend ausgeprobt wurden, um Schlüsse zuzulassen, werden wahrscheinlich nur örtliche Verwendung finden können. — Bei den Medicagoarten ist die Wrkg. der Impfung verhältnismäßig besser in den ungedüngten, als in den gedüngten Parzellen, in welchen sie nach einigen Jahren oft gänzlich verwischt ist. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich in den günstigen Bedingungen zu suchen, die durch Mineraldünger und besonders durch $CaCO_3$ für Vermehrung und Entw. der auf dem ungedüngten Boden zufällig vorkommenden Knöllchenbakterien geschaffen waren. Im Aussaatjahre und ersten Erntejahre bringt jedoch die Bakterienzufuhr gewöhnlich auch in den gedüngten Parzellen kräftige Wrkg. hervor; um schnelle und gedeihliche Entw. der Saaten zu sichern, ist dann in allen Fällen für reichliche Zufuhr der Knöllchenbakterien der betreffenden Leguminosen zu sorgen. Zufuhr von Chilesalpeter konnte die wirksamen Impfmittel in keinem Falle ersetzen und ist, da sie Entw. des Unkrauts begünstigt, im allgemeinen zu vermeiden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. **46**. 282—304. 2/9. Kopenhagen. Staatl. Lab. f. Pflanzenbau.) SPIEGEL.

Herm. Fischer, *Über qualitative und quantitative Leistungen stickstoffsammelnder Bakterien im Wasser und im Boden unter Wasserbedeckung.* Vorläufige Mitteilung. Es handelt sich wesentlich um Ergebnisse aus ausgedehnten Verss. an der Versuchsstation Wielenbach bei Weilheim (Oberbayern), die anfänglich unter Leitung von BRUNO HOFER (†) ausgeführt wurden. Der Boden dort bot vor Anlage der Teiche die denkbar günstigsten Bedingungen für das Gedeihen von *Azotobakter*, der darin auch sehr reichlich gefunden wurde; 1914, nach zweijähriger teichwirtschaftlicher Benutzung, fand er sich schon viel seltener und im Sommer 1915 gar nicht mehr. Auch aus anderen Teichwirtschaften ist sein Vork. nicht bekannt geworden. Verss., ihn zur Symbiose mit Wasserpflanzen zu bringen,

glückten bisher nicht. Man kann wohl annehmen, daß er in der Teichwirtschaft keine Rolle spielt. — Für die N sammelnden Bakterien läßt sich ein biologisches Einteilungsprinzip durchführen nach Saprophyten, Extoparasiten, zum Teil in losen Symbiosen mit grünen Pflanzen, und Endoparasiten, von solchen losen Symbiosen bis zu den festen der Knöllchenbakterien sich entwickelnd. Besondere Bedeutung für die Sammlung von Luft-N im W. kommt dem Parasitismus, bezw. der Symbiose zwischen grünen Wasserpflanzen, besonders Algen, und Kurzstäbchen aus der *Pneumoniegruppe* zu. Ihre Leistung wird auch durch starke Salpetergaben, wie sie bei künstlicher Düngung nicht mehr verwendet werden, aber aus Tropfkörperanlagen in Abwasserteiche gelangen können, nicht unterdrückt.

In Wielenbach ergab sich, daß durch N-freie Düngung mit Hilfe dieser N sammelnden Bakterien der Fischzuwachs um ein Vielfachses gegenüber dem ohne Düngung beobachteten gesteigert werden kann. Die Leistung der N-Sammler zeigte sich ferner in einer Anreicherung des Teichbodens bis zu etwa dem 10-fachen des pro Jahr und ha für freilebende N-Sammler in Feldboden bisher nachgewiesenen Betrages. Man kann die Bedeutung freilebender N-Bakterien, besonders von *Aerobakter-* und *Radiobakter*formen, für die Teichwirtschaft derjenigen der Knöllchenbakterien für die Leguminosen an Seite stellen. — Zur Ermittlung der N-bindenden Kraft für Teichböden können die für Feldböden geltenden Verff. verwendet werden. Sie sind aber durch Feststellung der Leistungsfähigkeit von N-Bakterien im Wasser in Symbiose mit grünen Wasserpflanzen zu ergänzen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **46**. 304—20. 2/9. Wielenbach. K. Bayr. Teichwirtschaftl. Vers.-Stat. Abt. d. K. biolog. Vers.-Stat. f. Fischerei in München.) SPIEGEL.

F. Ancker, *Kalidüngungsversuche zu Hopfen.* Durch Kunstdüngergaben sind beachtenswerte Mehrerträge an Hopfen erzielt worden. Auch eine Qualitätsverbesserung ist eingetreten. (Wchschr. f. Brauerei **33**. 273—75. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei. Berlin.) SCHÖNFELD.

W. E. Tottingham, *Die Zunahme des Stickstoffs in gärendem Dünger.* Gemische von Kuh- und Pferdedünger wurden teils mit, teils ohne Zusatz von feingesiebtem Weizenstroh sowohl in frischem Zustand, wie auch nach 4-wöchentlicher Aufbewahrung in einem warmen Raum chemisch (auf Gehalt an H_2O und an N) und bakteriologisch untersucht. Ferner wurden Verss. über die N-Fixierung der verschiedenen Gemische in Mannitlsg. angestellt. Die Verss. lehren, daß in Gemischen von Dünger und Stroh N-fixierende Bakterien von beträchtlicher Aktivität enthalten sind. (Journ. of Biol. Chem. **24**. 221—25. März. Madison. Wisconsin Agricultural Experiment Station.) HENLE.

Alfred Mitscherlich, *Die Ausnutzung der Thomasmehlphosphorsäure in Beziehung zu ihrer Citronensäurelöslichkeit.* (Unter Mitwirkung von **W. Simmermacher** u. **R. Floess**.) Im Anschluß an die Unterss. von TACKE, GERLACH u. a. vgl. Landw. Vers.-Stat. **87**. 89; C. **1915**. II. 1261) beschäftigt sich Vf. mit der Frage der Bewertung der *Thomasmehlphosphorsäure als Düngemittel.* Die Verss. ergaben, daß zwischen der Citronensäurelöslichkeit der Thomasmehle und den Pflanzenerträgen annähernde Proportionalität besteht. Ein Grund dafür, die Thomasmehle nicht mehr nach ihrem Gehalte an citronensäurelöslicher Phosphorsäure zu handeln, liegt nicht vor. (Landw. Jahrbb. **49**. 661—84. 24/8. Landw. Inst. Univ. Königsberg. Abt. f. Pflanzenbau.) SCHÖNFELD.

Th. Remy, *Versuche mit einem neuen kalihaltigen Phosphorsäuredünger, den zu einer Herstellung benutzten kalihaltigen Doppelsilicaten und verschiedenen anderen*

Vergleichsdüngern. Vf. hat die Düngewrkg. des von der Chemischen Fabrik Rhenania A.-G. aus belgischem Kreidephosphat und Phonolith hergestellten *Rhenaniaphosphat* untersucht. Als Pflanzennährstoffe enthält der Dünger Phosphorsäure, neben Kali und basischem Kalk. Die Zus. des Düngers und der zu den Verss. benutzten Vergleichsdünger ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

	% P_2O_5				
	insgesamt	citronensäurelösl.	citratlöslich	CO_2-löslich	in W. löslich
Rhenaniaphosphat 1913 . . .	7,96	6,62	4,89	3,68	Spur
„ 1914 . . .	10,47	8,71	6,61	5,55	„
„ 1915 . . .	12,37	7,83	6,90	6,15	„
Thomasphosphat 1913 . . .	18,44	18,14	—	—	—
„ 1914 . . .	16,25	14,76	2,34	9,80	0
„ 1915 . . .	18,56	15,67	3,17	9,30	0
Wolterphosphat 1915 . . .	13,60	13,60	4,97	5,65	0,09
Gafsaphosphat 1915 . . .	28,35	9,39	Spur	2,24	0

	% bas. Kalk	% Feinmehl	% Kali			
			in W. löslich	insgesamt	in 25% HCl l.	CO_2-löslich
Rhenaniaphosphat 1913 . . .	19,7	70,0	0,84	4,87	4,87	3,14
„ 1914 . . .	21,7	82,8	0,42	5,28	5,24	3,68
„ 1915 . . .	34,6	98,2	0,76	2,93	2,93	2,80
Thomasphosphat 1913 . . .	—	—	—	—	—	—
„ 1914 . . .	15,5	83,6	—	—	—	—
„ 1915 . . .	24,1	84,1	—	—	—	—
Wolterphosphat 1915 . . .	28,3	97,3	—	—	—	—
Gafsaphosphat 1915 . . .	28,7	95,7	—	—	—	—
Vulkanphonolith (Leucitophyr) .	1,63	95	0	9,02	4,70	0,048
Leuzittephrit italien. Ursprungs	0,61	83	0	13,96	13,96	0,064

Die Unterss. ergaben, daß die Phosphorsäure des Rohphosphats durch Überführung in Rhenaniaphosphat tatsächlich aufgeschlossen wird. Nach Maßgabe der Löslichkeitsverhältnisse nimmt das Rhenaniaphosphat eine ähnliche Stellung wie Thomas- und Wolterphosphat ein. Die bei Vegetationsverss. gemachten Beobachtungen lassen hinsichtlich der Kaliwirkung der geprüften Dünger folgendes erkennen: Vulkanphonolith u. Leuzittephrit, die K-haltigen Rohstoffe des Rhenaniaphosphats, scheiden wegen ihrer geringen Wrkg. als Kalidünger von vornherein aus. Die Ausnutzung des Kalis im Rhenaniaphosphat betrug im Mittel 73% der *KCl*-Ausnutzung. Die ertragsteigernde Wrkg. des aufgenommenen Kalis war bei KCl und Rhenaniaphosphat so gut wie gleich. — Ergebnisse der Phosphorsäureverss. Auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse u. der Gefäßverss. ist jeder Zweifel an einer Aufschließung der Phosphorsäure bei der Überführung der Rohphosphorite in Rhenaniaphosphat ausgeschlossen. Letzteres steht in der Löslichkeit und der Zugänglichkeit mit den *Thomasphosphaten* auf derselben Stufe (vgl. Tabelle). In der Wirkungsweise zeigten sich jedoch trotz annähernd gleicher Ausnutzung gewisse Unterschiede zwischen Rhenania- und Thomasphosphat. Die Phosphorsäure scheint beim ersteren etwas schneller zu wirken, als im letzteren. Gutes Rhenaniaphosphat muß neben 3—4% Kali 12—13% Phosphorsäure und mindestens 90% Feinmehl enthalten. Von der Gesamtphosphorsäure müssen mindestens 75% citronensäurelöslich und 50% citratlöslich (nach Petermann) sein. In allen Fällen hat

sich Rhenaniaphosphat als Phosphorsäuredünger bewährt. (Landw. Jahrbb. **49**. 685—728. 24/8. Landw. Akademie. Bonn-Poppelsdorf.) SCHÖNFELD.

M. Popp, *Schröders Phosphatkali, seine Herstellung, Wirkungsweise und Verwendung.* Vf. berichtet über Düngungsverss. mit SCHRÖDERs Phosphatkalidüngern, die durch Erhitzen von Rohphosphaten mit $CaCl_2$ u. $MgCl_2$ hergestellt werden (vgl. DRP. 192591, 203758). Die in den Versuchsstationen Bernburg, Bremen, Oldenburg u. Weihenstephan erhaltenen Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt: Das Kali bringt im Phosphatkali die gleichen Wrkgg. hervor, wie in den bekannten Staßfurter Salzen. So wirkte das Kali des Phosphatkalis bei Halmfrüchten ebensogut, wie das des 40%ig. Salzes, während es bei Kartoffeln den Ertrag herabdrückte. Die ungünstigen Wrkgg. bei Kartoffeln sind auf Nebensalze, besonders auf das Cl, zurückzuführen. Durch Extraktion können aber die Erdalkalichloride entfernt werden. Für stark chlorempfindliche Pflanzen, wie Tabak, ist auch das extrahierte Phosphatkali nicht verwendbar. Maßgebend für die Phosphorsäurewirkung waren die Bodenarten. Auf Lehmböden zeigte die Phosphorsäure des SCHRÖDERschen Düngemittels nur eine geringe Wirkung. Verss. auf Hochmoor zeigten für Phosphatkali und Thomasmehl fast völlige Gleichheit, wenn man beide Düngemittel nach citronensäurelöslichem P_2O_5 bewertet. Die Bewertung der Düngemittel kann nach den Oldenburger Verss. nur nach der in 2%ig. Citronensäure l. Phosphorsäure geschehen. (Landw. Jahrbb. **49**. 729—95. 24/8. Oldenburg.) SCHÖNFELD.

E. Haselhoff, *Versuche über die Beziehungen zwischen Bodenfeuchtigkeit, Pflanzenentwicklung und Nährstoffaufnahme.* In einer Reihe von Vegetationsverss. untersuchte Vf. den Einfluß des größeren oder geringeren Wassergehaltes des Bodens auf den Pflanzenertrag u. auf die Zus. der Ernteprodd. Die Verss. ergaben, daß zwischen Bodenfeuchtigkeit, Nährstoffaufnahme und Ertrag enge Beziehungen bestehen. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Landw. Vers.-Stat. **89**. 1—31. 18/8. Landw. Vers.-Stat. Harleshausen.) SCHÖNFELD.

W. Völtz und **H. Jantzon**, *Die Konservierung der Futterrüben und der Rübenblätter durch wilde Säuerung und durch Reinkultursäuerung.* Die Verss. ergaben, daß, wie bei der Einsäuerung der Kartoffeln (vgl. Landw. Jahrbb. **48**. 493; C. **1916**. I. 114), so auch die Konservierung der Rübenblätter und der geschnitzelten Futterrüben mit Verlusten von etwa 10% der Gesamtnährstoffe durch Einsäuerung leicht gelingt, wenn die Grundregeln für eine sachgemäße Einsäuerung: „Wasserdurchlässigkeit der Gruben u. feste Lagerung, sowie Luftabschluß“ eingehalten werden. Die Reinkultursäuerung konnte sowohl bei den Rübenblättern wie bei den geschnitzelten Rüben im Vergleich zur Wildsäuerung keinen erheblichen Effekt auf die Verluste haben, weil diese infolge natürlicher Infektion des Materials mit Milchsäurebakterien schon an und für sich recht gering und in der Hauptsache unvermeidlich waren. (Landw. Jahrbb. **49**. 797—809. 24/8. Ernährungsphysiol. Abt. Inst. f. Gärungsgewerbe. Berlin.) SCHÖNFELD.

Mineralogische und geologische Chemie.

Ferruccio Zambonini, *Über die Beziehungen zwischen den Winkeln von Mischkrystallen und denen ihrer Komponenten.* Vf. zeigt an Beispielen durch ihn gemessener Winkel von Mischkrystallen der seltenen Erden (Rivista di Min. e Crist. **45**. 1; C. **1916**. I. 653), daß eine genaue Beziehung zwischen dem Wert der Winkel

und der Zus. nicht existiert, wenn auch bisweilen ein Winkel dem der einen Komponente recht nahe kommt. Es mag also wohl Fälle geben, in denen, wie DUFET will, eine Proportionalität zwischen der Zus. und den Winkelwerten besteht, häufiger aber erscheinen die Mischkrystallwinkel nicht als Funktion der Zus. u. sind selbst nicht zwischen den für die reinen Komponenten gefundenen gelegen, ohne daß Struktur- oder Bildungsanomalien zur Erklärung herbeigezogen werden könnten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 835—37. [29/5.*].) ETZOLD.

L. Vegard, *Ergebnisse der Krystallanalyse.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **31**. 83; C. **1916**. I. 734.) Vf. hat das Gitter von Gold und Blei bestimmt und dieses als identisch mit dem von Silber u. Kupfer gefunden. Die Struktur der Zirkongruppe ist vollständig bestimmt worden. Die Si-, sowie die Zr-Atome sind in tetragonalen Gittern des Diamanttypus gelagert. Wo Si und Zr von gleichartigen Atomen, wie Ti oder Sn ersetzt werden, entsteht ein einfaches Gitter mit Prismenzentrum für die Metallatome. Die tetragonale Struktur wird nicht durch symmetrische Eigenschaften der Atomzentren hervorgerufen, sondern durch die tetragonale Lagerung der O-Atome. Das Gitter hat eine Art molekularer Struktur mit Molekülen von dem Typus MO_2, wobei M ein Atom von Si, Zr, Ti oder Sn bezeichnet. Die drei ein Molekül bildenden Atome liegen auf einer Geraden, das mittelste Atom ist M. Diese Linie kann man die Molekularachse nennen. Die Lage der O-Atome läßt sich bestimmen, wenn man die Richtung der Molekularachsen u. den Abstand des mittelsten Atoms M (Molekularabstand) kennt. Durch die Tatsache, daß der Molekularabstand für verschiedene Zentralatome M verschieden ist, und durch gewisse geometrische Beziehungen des Zirkongitters wird die Ansicht unterstützt, daß die Gruppen MO_2 chemisch gebundene Moleküle bilden. (Philos. Magazine [6] **32**. 65 bis 96. 1/7. [31/3.] Christiania. Physikal. Inst.) BYK.

Th. Liebisch, *Optische Beobachtungen am Quarz.* Zur Unters. von zusammengesetzten Quarzkrystallen, in denen sich Teilkrystalle mit entgegengesetztem optischen Drehungsvermögen berühren, dienen die von AIRY entdeckten u. nach ihm benannten Interferenzerscheinungen. Vf. untersucht die Interferenzerscheinungen, die entstehen, wenn sich der Wechsel zwischen Teilkrystallen verschiedenen Drehungssinns in übereinanderliegenden Schichten des Gesamtkrystalls mehrfach wiederholt. Der einfachste Fall einer derartigen Wiederholung liegt vor, wenn eine Lamelle von Linksquarz in einen Krystall von Rechtsquarz eingelagert ist oder umgekehrt. Ferner werden auch Kombinationen gleichdicker Platten, die abwechselnd aus enantiomorphen Quarzkrystallen entnommen sind, untersucht, falls ihre Anzahl eine ungerade ist. *Amethyst* aus Brasilien ist eine gesetzmäßige Anordnung enantiomorpher Teilkrystalle. Allerdings zeigt er die besprochenen Erscheinungen nur andeutungsweise, da die einzelnen Schichten sehr dünn sind. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1916**. 870—83. 13/7.) BYK.

A. Fock, *Über die Existenz, Größe und Bestimmung der Krystallmoleküle.* Die mit Hilfe der Röntgenstrahlen ermittelten Krystallstrukturen sollen nach GROTH (Ztschr. f. Krystallogr. **54**. 65. 498; C. **1914**. II. 949; **1915**. I. 912) dargetan haben, daß, abgesehen von den amorphen Körpern und den cyclischen Verbb., im festen Zustande chemische Moleküle nicht mehr existieren. Die für diese Ansicht in Betracht kommenden Halogensalze sind regulär und isomorph, als Gitterpunkte treten die chemischen Atome auf, wobei Metall und Halogen abwechseln. Wenn hier völliger Zerfall in die Atome vorzuliegen scheint, so ist zu bedenken, daß Elektrolyte vorliegen, und daß demnach die Stellung des bindenden Elektrons zu berücksichtigen ist. Von den 6 Cl-Atomen, welche in dem Gitter jedes Na-Atom

gleichmäßig umgeben, kann schließlich immer nur 1 durch die Elektronenbindung ausgezeichnet sein, über das die Röntgenmethoden keinen Aufschluß geben. Einstweilen vermögen, wie Vf. ausführt, die Strukturen der Alkalihalogene den allgemeinen Schluß, daß im krystallisierten Zustande Moleküle nicht mehr existieren, durchaus nicht zu rechtfertigen, und gleiches gilt für die bisher ermittelten Strukturen von anderen Körpern, bei denen allen die Atombindungen durch Haupt-, bezw. Elektrovalenzen vermittelt werden. Andererseits hat der Schluß auf den Zerfall der chemischen Moleküle im krystallisierten Zustande nirgends eine wirkliche Stütze gefunden, während für ihre Fortexistenz die Gesetze der Isomorphie und Morphotropie, das Erhaltenbleiben der Zirkularpolarisation optisch-aktiver Substanzen beim Krystallisieren, die Gültigkeit der VAN'T HOFFschen Theorie der festen Lsg., nicht allein für den amorphen, sondern ebenso auch für den krystallisierten festen Zustand sprechen. Weiter ist daran zu erinnern, daß den festen krystallisierten Salzen ein ähnliches Leitungsvermögen zukommt, wie den geschmolzenen, so daß jene auch eine gleiche, bezw. ähnliche Dissoziation haben müssen wie diese. Schließlich spricht für die Fortexistenz der chemischen Moleküle in den Krystallen TAMMANNs Ergebnis, daß sich bei der Krystallisation normaler Fll. das Molekulargewicht nicht ändert. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1916**. 392—96. 15/8.)
ETZOLD.

H. Ungemach, *Beitrag zur Mineralogie von Madagaskar.* Über folgende, meist aus den bekannten Pegmatiten stammende Mineralien werden krystallographische Einzelheiten mitgeteilt: Wismut, Gold, Pyrit, Rutil, Strüverit, Korund, Hämatit, Parisit(?), Baryt, Monazit, Betafit, Euxenit, Ampangabeit, Columbit, Turmalin, Diopsid, Augit, Beryll, Orthoklas, Mikroklin, Tschewkinit. (Bull. Soc. franç. Minéral. **39**. 5—38. Jan.—Febr.) ETZOLD.

G. Cesàro, *Kalomelkrystalle von besonderer Ausbildung.* Die aus Spanien stammenden, gelblichweißen, unvollkommen durchsichtigen Krystalle sind sehr unregelmäßig ausgebildet, die besten erscheinen durch zwei Prismenflächen stark abgeplattet. (Bull. Soc. franç. Minéral. **39**. 70—73. Jan.—Febr.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Chemische Charakteristik der Dipyrisation der Ophitplagioklase in den Pyrenäen.* Bei Pouzac zeigen die Plagioklase der Ophite alle Stadien der Umwandlung in Skapolith (Dipyr), der Pyroxen ist stets mehr oder weniger uralitisiert. Nach PISANI hatte eine Gesteinsprobe, deren Labrador vollkommen frisch, deren Pyroxen aber unvollständig uralitisiert war, die Zus. 1., eine andere mit vollkommen in Skapolith umgewandeltem Feldspat die Zus. 2. Der chemische Unterschied besteht also in der Vermehrung des Na_2O und dem Gehalt an Cl bei 2, er erklärt sich aus der Einw. salzhaltiger Oberflächenwässer als Ursache des ganzen Prozesses.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	H_2O	Cl
1.	50,51	15,10	2,40	7,40	0,12	8,40	11,10	2,26	0,57	0,99	Sp.	1,30	—
2.	48,71	15,21	3,30	6,30	0,15	7,60	10,30	3,52	0,74	1,20	0,07	1,40	1,14.

(Bull. Soc. franç. Minéral. **39**. 74—77. Jan.—Febr.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Durieux, *Die französische Herstellung der Laboratoriumsfilter.* Vf. macht den Vers., die deutschen Erzeugnisse auf dem Gebiete der Filtrierpapierherst. durch eine eigenen zu verdrängen. (Ann. des Falsifications **8**. 245—48. Juli—Aug. 1915.)
DÜSTERBEHN.

Richard Emslander, *Die Bestimmung des Aminostickstoffs durch Gasanalyse* Die Methode von VAN SLYKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 3170; C. **1911**. I. 263 wird genau beschrieben. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **39**. 265—67. 19/8. München. SCHÖNFELD.

Kohn-Abrest, *Toxikologische Prüfung der Trinkwässer.* Eine Anleitung zu Unters. des Trinkwassers auf anorganische Gifte, Glucoside und Alkaloide mit der notwendigen Erläuterungen, sowie einer Aufzählung der erforderlichen Reagenzien u. Gerätschaften. (Ann. des Falsifications **8**. 207—11. Juli—Aug. 1915.) DÜSTERB

Henry G. Greenish, *Mikroskopische Verfahren, mit besonderer Berücksichtigung der Untersuchung von Drogen.* Vf. bespricht zusammenfassend die von ihm benutzten Verff. zur Identifizierung u. zur Best. der Reinheit u. Zus. einfacher und zusammengesetzter Pflanzenpulver, sowie zur Unters. menschlicher Faeces u. Mk (The Analyst **41**. 195—203. Juli. [3/5.*].) RÜHLE.

E. Canals, *Das hygroskopische und das Gesamtwasser des Gipses.* Zur Best des hygroskopischen W. erhitzt man 5 g fein pulverisierten Gips in einer Petrischale 2 Stdn. auf 50°, läßt in der bedeckten Schale im Exsiccator erkalten und wägt. Zur Best. des Gesamt-W. erhitzt man 5 g Gips in einem Erlenmeyerkolben im Sandbade (Kolben bis zum Halse in letzterem) anfangs langsam auf 150°, dann rasch auf 300°, erhält die Temp. 1 Stde. auf dieser Höhe, verschließt sodann den Kolben mit einem Korkstopfen, säubert den Kolben von außen, läßt ihn im Exsiccator erkalten, lüftet den Stopfen und wägt. — Gips gleicher Herkunft erhält um so mehr W., je reiner er ist. Der als rein betrachtete Gips für chirurgische Zwecke enthält entsprechend der Formel $CaSO_4 \cdot 0{,}5\,H_2O$ eine relativ hohe Menge W. — Der Gips nimmt an feuchter Luft innerhalb 8 Tagen das Maximum an hygroskopischem W. auf. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **11**. 118—22. 15/3. 1915. DÜSTERBEHN.

E. Kindscher, *Die Fortschritte der anorganischen analytischen Chemie im Jahre 1915.* (Vgl. C. **1915**. II. 723.) Bericht über die Arbeiten auf dem Gebiete der qualitativen Analyse, Colorimetrie, Maßanalyse u. Gewichtsanalyse. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **12**. 31—41. 15/5.) PFLÜCKE.

Wilhelm Lenz, *Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Jod in organischen Stoffen.* Zur Best. des Jodgehaltes von Seetang wurde das von R. FRESENIUS ausgearbeitete Verf. in folgender Weise abgeändert. Erforderlich sind folgende Lsgg. 1. Eine $5\,‰$ig. KJ-Lsg. — 2. $^1/_{100}$-n. Thiosulfatlsg. — 3. Nitrose, erhalten durch Sättigen von reiner H_2SO_4 mit nitrosen Dämpfen. — 4. Durch Schütteln mit Hg gereinigter rektifizierter CS_2. — 5. Eine Lsg. von 5 g $NaHCO_3$ in 1 l k. W. mit einem Zusatz von 1 ccm $25\,\%$ig. HCl. — 6. $10\,\%$ig. alkoh. Kalilauge. — Man ermittelt in einer Probe des mittelfein pulverisierten Tangs den Wassergehalt bei 110°, durchfeuchtet dann 10 g Tang mit 10 ccm der alkoh. Kalilauge, brennt den A. ab und erhitzt den Rückstand mit kleiner Flamme, bis unterhalb sichtbarer Rotglut die organische Substanz völlig verkohlt ist. Die kohlehaltige Asche zerreibt man mit etwas W., erhitzt auf dem Wasserbade, filtriert die Lsg. (etwa 10 ccm) ab, wäscht mit einigen ccm W. nach und sammelt diesen ersten Auszug in einem 100 ccm-Glasstöpselglase, welches bei 20 ccm eine Marke besitzt. Die ungelöst gebliebene kohlehaltige Asche wäscht man mit sd. W. bis zum Verschwinden der alkal. Rk. aus, dampft die Waschfil. zur Trockne, nimmt den Rückstand mit einigen ccm w. W. und 10 Tropfen verd. H_2SO_4 auf, gibt die Lsg. gleichfalls in die Glasstöpselflasche und wäscht nach, bis das Gesamtvolumen die Marke von 20 ccm erreicht hat, worauf vorsichtig mit verd. H_2SO_4 angesäuert wird. In ein zweites,

gleichgroßes Glasstöpselglas gibt man zur Titerstellung 5 ccm der KJ-Lsg. und 15 ccm W., setzt dann zu jeder der beiden Fll. 3 ccm CS_2 und 2 Tropfen Nitrose und schüttelt kräftig durch. Es werden nunmehr die wss. Schichten mit Hilfe einer Pipette möglichst vollständig abgehoben, die beiden CS_2-Jodlsgg. zweimal mit je 20 ccm W. gewaschen und die Waschwässer mit der ersten sauren Fl. vereinigt. Die vereinigten sauren Fll. werden jetzt mit 2 ccm CS_2 und 2 Tropfen Nitrose durchgeschüttelt, durch kleine, angefeuchtete Filter filtriert und die CS_2-Lsgg. auf denselben so lange mit k. W. gewaschen, bis Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird. Diese zweiten CS_2-Lsgg. vereinigt man mit den ersten CS_2-Lsgg., setzt 3 ccm $NaHCO_3$-Lsg. hinzu und titriert das Jod unter Schütteln mit $^1/_{100}$-n. Thiosulfatlsg. Enthält die Tangprobe ungefähr ebensoviel Jod, als die zur Titerstellung verwendete Fl., so sind die Ergebnisse genau. Andernfalls wiederholt man die Feststellung des Titers unter Verwendung eines demjenigen der Probe annähernd gleichkommenden Jodgehaltes der Fl. Dadurch werden die Fehler ausgeglichen, die entstehen, weil nach dem Verteilungsgesetze das Jod nicht vollständig durch CS_2 ausgeschüttelt werden kann. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1916**. 1028 bis 1033. [27/7.] Berlin-Dahlem. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie.) Düsterbehn.

Ed. Justin-Mueller, *Über die Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Harn und insbesondere in Gegenwart von Zucker.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] **11**. 171—74. 15/4. 1915. — C. **1916**. I. 858.) Düsterbehn.

Alfred Schwicker, *Herstellung von Diphenylaminschwefelsäure.* Vf. reinigt stark nitrosehaltige Schwefelsäure, indem er die S. mit reinem NaCl versetzt (4—5 g auf 1 l), bis zum Sieden erhitzt u. 10—15 Minuten darin erhält. Die abgekühlte S. ist nitrosefrei und gibt mit Diphenylamin ein farbloses Reagens. Nachträgliche Abscheidung von Na_2SO_4 ist belanglos (vgl. Tönius, S. 347). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 129. 1/8. [14/7.] Pozsony. Kgl. Ungar. chem. Vers.-Station.) Rühle.

H. Stamm, *Zur Wiedergewinnung der Molybdänsäure aus molybdänhaltigen Filtraten.* (Vgl. Friedrich, S. 601.) Die Filtrate der Phosphorbestst. werden mit gesättigter Sodalsg. k. neutralisiert und so lange gekocht, bis die Molybdänsäure in krystalliner, gelblichweißer Form abgeschieden ist; richtige Neutralisation ist hierbei wichtig. Die Molybdänsäure setzt sich rasch ab, die überstehende Fl. wird abgegossen oder abgehebert; sie ist fast molybdänfrei. Die gesammelte Molybdänsäure wird 1—2-mal mit W. gewaschen und trocken gesaugt. Die Filtrate werden wiederum aufgekocht. Es kommen so nur molybdänfreie Lsgg. oder Waschwässer zum Abgang. Die gereinigte Molybdänsäure wird mit konz. NH_3 ausgeschüttelt, mit W. verd. und nach Schütteln bei 40° über Nacht stehen gelassen; die überstehende Fl. wird abgehebert u. die Operation ohne weiteren NH_3-Zusatz wiederholt. Der Nd. wird dann abgesaugt. Da sich die Eisenhydroxydrückstände nicht molybdänfrei auswaschen lassen, so werden sie mit wenig NH_3 behandelt, verd. und nach Abhebern abgesaugt. Die Filtrate scheiden beim Eindampfen den größten Teil des Fe und Mn aus, besonders nach Oxydation mit etwas H_2O_2. Die Konzentrate werden bis zu einem bekannten Volumen so aufgefüllt, daß die Lsg. etwa 180—200 mg $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ im Liter enthält. Aus der Lsg. scheidet sich beim Stehen noch ein großer Teil des Fe und Mn aus. Nach einigen Tagen wird die klare Lsg. vorsichtig mit HNO_3 angesäuert. Die fertige Lsg. ist schwach gelb gefärbt und enthält etwas Fe u. Mn, neben Na u. NH_4NO_3. Ersteres wirkt nicht störend. Die Nitrate befördern die Ausfällung des Phosphormolybdännd. (Chem.-Ztg. **40**. 717. 23/8. Schaffhausen.) Schönfeld.

Hans Rubricius, *Zur Wiedergewinnung der Molybdänsäure aus molybdänhaltigen Filtraten.* (Vgl. vorst. Ref.) 1,5 l Abfallsg. (die ersten durch die Filte abgegossenen Fll. der P-Ndd., ohne Waschwässer) werden nach Zusatz von 100 ccm 6%ig. NH_4NO_3-Lsg. in einem Rundkolben auf 500 ccm ausgekocht. Nach Auffüllen bis zum ursprünglichen Vol. wird filtriert. Der gelbe Nd. wird mit HNO_3-haltige 3%ig. NH_4NO_3-Lsg. gewaschen. Der gelbe MoO_3-Nd. wird getrocknet; er enthäl wenig Fe, das bei der Wiederbenutzung nicht schadet. (Chem.-Ztg. **40**. 717. 23/8 Resiczabánya.) SCHÖNFELD.

R. Friedrich, *Zur Wiedergewinnung der Molybdänsäure aus molybdänhaltigen Filtraten.* (Vgl. vorst. Reff.) Erwiderung. (Chem.-Ztg. **40**. 718. 23/8. Dresden.) SCHÖNFELD.

M. François und **E. Boismenu**, *Über den Nachweis und die Bestimmung des freien oder gebundenen Glycerins. — Anwendung bei den Glycerophosphaten. Bestimmung des Phosphors in den Glycerophosphaten auf völlig nassem Wege.* (Journ Pharm. et Chim. [7] **11**. 49—68. 15/2. 1915. — C. **1915**. II. 759.) DÜSTERBEHN.

L. Grimbert und **O. Bailly**, *Über ein Verfahren zur Erkennung der Monoester der Glycerophosphorsäuren und über die Konstitution des krystallisierten Natriumglycerophosphats.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] **11**. 153—57. 15/4. 1915. — C. **1915** I. 878.) DÜSTERBEHN.

A. Strigel und **C. Wilcke**, *Über den Nachweis von Melasse in Trockenschnitzeln.* Die Methode von WOY (Ztschr. f. öffentl. Ch. **19**. 168; C. **1913**. II. 177) zum Nachweis von Melasse in Trockenschnitzeln führte in keinem Falle zu einem positiven Ergebnis. Als besseres Mittel hat sich die Best. der Gesamtmenge der mit W. auslaugbaren Mineralstoffe erwiesen. Die Proben werden mit der 10-fachen Menge k. W. 30 Min. geschüttelt. Vom Filtrat werden aliquote Teile in Pt-Schalen verdampft, der Rückstand mit konz. H_2SO_4 durchfeuchtet, abgeraucht, geglüht und gewogen. Die Methode gestattet, Melassebeimengungen von ca. 10% an in Schnitzeln zu erkennen u. annähernd quantitativ zu bestimmen. (Landw. Vers.-Stat. **89**. 33—38. 18/8. Agrik.-chem. Vers.-Stat. Pommritz.) SCHÖNFELD.

G. Meillère, *Milchanalyse. Bestimmung des Trockenrückstandes und des Gesamtstickstoffes.* Es wird vorgeschlagen, die Best. des Trockenrückstandes in dem auf 37° geheizten Brutschrank auszuführen, und zwar 5—10 ccm Milch in Glaszylindern von 7 cm Durchmesser und 2,5 cm Höhe einzudampfen. In 3—4 Tagen ist ein völlig weißer Rückstand von konstantem Gewicht erzielt, welcher den Milchzucker in der Hydratform enthält. — Die Best. des Gesamt-N führt man am besten nach dem Kjeldahlverf. aus, wobei man zunächst 10—20 ccm Milch möglichst weit eindampft, darauf 10—15 ccm H_2SO_4 und 5—7 g Kaliumsulfat zusetzt, bis zur völligen Entfärbung der M. (ca. 2 Stdn.) erhitzt und schließlich das gebildete NH_3 in üblicher Weise unter Benutzung eines DELATTREschen Destillationsaufsatzes überdestilliert. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **11**. 167—70. 15/4. 1915.) DÜSTERBEHN.

L. Lindet, *Fettbestimmung im Rahm.* Man verteilt auf 2 Blätter Konzeptpapier, 18 : 15 cm groß, 10 kleine Häufchen Butter, jedes etwa 0,010 g schwer, in einem Abstande von mindestens je 5 cm voneinander, wägt die beiden Blätter vorher und nachher und ermittelt auf diese Weise das Gewicht der 10 Butterhäufchen. Nachdem man zuvor die Tropfenzahl von Rahm festgestellt hat, welche von einer bestimmten Pipette gegeben wird — der Fettgehalt des Rahmes ist ohne Einfluß auf die Tropfenzahl —, gibt man auf ein gleiches Stück Papier einen Tropfen des

zu untersuchenden Rahmes, bringt die Papiere mit den Butterhäufchen u. diejenigen mit den Rahmtropfen in den vorher auf 110° geheizten Trockenschrank, erhitzt die Papiere, welche man zweckmäßig zwischen Holzrahmen gelegt hat, 2—3 Stdn. und vergleicht dann den Umfang der von der Butter und dem Rahm gebildeten Fettflecken. Empfehlenswert ist, die Erhitzungsdauer so zu wählen, daß der mittlere Durchmesser eines Fettfleckens 6—8 cm nicht übersteigt. Angenommen, daß die 10 Butterhäufchen zusammen 0,102 g gewogen haben, und die Gesamtfläche der 10 Flecken 96,75 qcm beträgt, so ergibt sich, daß nach einer bestimmten Erhitzungsdauer 0,001 g Butter eine Oberfläche von 0,948 qcm bedeckt. Angenommen ferner, daß der Rahmtropfen eine Oberfläche von 9,60 qcm, also das 10,1-fache von 0,001 g Butter bedeckt, so erhält der Rahmtropfen 0,0101 g Butter, demnach der Rahm 22,9% Fett, wenn ein Tropfen Rahm = 0,044 ccm ist. — Für Fettbestst. in Käse und Milch ist das obige Verf. nicht brauchbar. (Ann. des Falsifications **8**. 291 bis 294. Sept.—Okt. 1915.) DÜSTERBEHN.

G. W. Monier-Williams, *Der Gefrierpunkt der Milch und seine Beziehung zum Nachweis der Wässerung.* Eine eingehende experimentelle Nachprüfung dieser Frage führte zu folgendem Ergebnis: Der mittlere E. von 141 Proben reiner Milch lag bei —0,5345° mit einem Maximum von —0,558° u. einem Minimum von —0,514°. Die gefundenen Werte haben alle notwendigen Korrekturen erfahren u. sind wahrscheinlich bis auf $\pm$0,002° genau. Der E. scheint die konstanteste aller Eigenschaften der reinen Milch zu sein; obgleich er gegen Entrahmung und Vermischen der reinen mit entrahmter Milch unempfindlich ist, wird er durch Wässerung der Milch erhöht. In gewissen Fällen kann man die Methode mit Vorteil als Beweismittel für eine stattgefundene Wässerung u. zur annähernden Best. der zugesetzten Wassermenge verwerten. Die großen experimentellen Schwierigkeiten in bezug auf die Erzielung sicherer Resultate lassen es indessen zweifelhaft erscheinen, ob diese Methode eine allgemeine Anwendung in der Milchanalyse finden wird. (Ann. des Falsifications **8**. 296—321. Sept.—Okt. 1915.) DÜSTERBEHN.

W. R. Bloor, *Bestimmung des Cholesterins im Blut.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. **23**. 317; C. **1916**. I. 302.) Man läßt 3 ccm Blut, Plasma oder Serum in 75 ccm eines Gemisches von 3 Tln. A. und 1 Tl. Ä. einfließen, erhitzt zum Sieden, läßt erkalten, füllt auf 100 ccm mit A.-Ä. auf, filtriert, dampft 10 ccm des Filtrates auf dem Wasserbad zur Trockne, extrahiert den Rückstand 3—4 mal mit sd. Chlf., läßt den Chlf.-Extrakt erkalten, füllt ihn mit Chlf. auf 5 ccm auf, bereitet sich eine Vergleichslsg. von Cholesterin in Chlf., die in 5 ccm 0,5 mg Cholesterin enthält, versetzt sowohl die zu untersuchende Lsg. wie auch 5 ccm der Standardlsg. mit je 2 ccm Essigsäureanhydrid und 0,1 ccm konz. H_2SO_4 und vergleicht die beiden Lsgg., nachdem sie 15 Minuten lang im Dunkeln gestanden haben, im DUBOSCQschen Colorimeter. (Journ. of Biol. Chem. **24**. 227—31. März. Boston, Massachusetts. HARVARD Medical School.) HENLE.

Friedrich Scholler, *Quantitativer Nachweis von Wasser in Fleischwaren.* Aus der FEDERschen Verhältniszahl 4 (vgl. Chem.-Ztg., Repert. **39**. 87) ist es möglich, einen Mindestzusatz von W. einwandfrei nachzuweisen. Es werden Formeln angegeben, die aus der ermittelten Muskelfleischtrockensubstanz den Wasserzusatz berechnen lassen. Es wird auf die Notwendigkeit hingewiesen, bei Wurstwaren usw. einen Höchstzusatz an W. gesetzlich zu vereinbaren. (Chem.-Ztg. **40**. 639—40. 16/7. Erfurt.) SCHÖNFELD.

Methodi Popoff und **Stephan Konsuloff**, *Über die serologische Differenzierung von pflanzlichen Ölen.* (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 123—26. 1/8. [18/6.] Sofia. — C. **1916**. I. 271.) RÜHLE.

Rich. Kutscha, *Die Gerstenextraktbestimmung.* Nach einer ausführlichen geschichtlichen Übersicht berichtet Vf. über eigene, nach verschiedenen Methoden ausgeführte Vergleichsbestst. der Gerstenextrakte. (Wchschr. f. Brauerei **33**. 233 bis 235. 22/7. 245—47. 29/7. 252—54. 5/8. 259—61. 12/8. 270—72. 19/8. 277—79. 26/8. 285—86. 2/9. 291—93. 9/9.) SCHÖNFELD.

L. Heintz, *Praktische Ergebnisse mit der „kurzen" Methode zur Extraktbestimmung der Gerste.* Vf. teilt die Ergebnisse der nach der Methode des Vfs. (Wchschr. f. Brauerei **33**. 65; C. **1916**. I. 1276) vorgenommenen Gersten- u. Malzextraktbestst., sowie einige ergänzende Angaben zur Ausführung der Best. mit. (Wchschr. f. Brauerei **33**. 268—70. 19/8.) SCHÖNFELD.

B. Galli-Valerio und **M. Bornand**, *Hämagglutinine und Hämolysine in getrockneten Pilzen.* Es sollte geprüft werden, ob man mittels des von FRIEDBERGER und BROSSA (Ztschr. f. Immunitätforsch. u. exper. Therapie I. **15**. 506; C. **1913**. I. 453) gefundenen Nachweises von Hämagglutininen und Hämolysinen Pilze ebenso differenzieren kann, wie mittels der Präcipitationsmethode der Vff. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **17**. 180; C. **1913**. I. 1702). Zu diesem Zweck wurden 18 Pilzarten in getrocknetem Zustande und Blut von Pferd, Rind, Hammel und Schwein benutzt. Die Pilzextrakte wirkten auf diese Blutarten sehr verschieden, der Vergleich mit den Ergebnissen von FRIEDBERGER und BROSSA zeigte aber, daß nicht immer dieselbe Art auf dasselbe Blut gleiche Wrkg. hat. Es scheint auf diesem Wege nur eine annähernde Differenzierung und besonders keine solche von giftigen u. eßbaren Pilzen möglich. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **25**. 154—62. 4/9. 1916. [23/12. 1915]. Lausanne. Hygien.-parasitolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

L. Grimbert und **A. Leclère**, *Über eine außerordentlich empfindliche Reaktion des Apomorphins.* In ein Reagensrohr gibt man 5 ccm einer Apomorphinlsg., darauf nacheinander je 5 Tropfen gesättigter $HgCl_2$-Lsg. und 10%ig. Na-Acetatlsg. und erhitzt einige Augenblicke zum Sieden. Nach dem Erkalten läßt man 1—2 ccm Amylalkohol zufließen und schüttelt um; der gebildete blaue Farbstoff geht in den Amylalkohol über und färbt diesen mehr oder weniger stark. Lsgg. von Apomorphinchlorhydrat 1 : 500000 zeigen diese Rk. noch mit voller Deutlichkeit. Diese für Apomorphin spezifische blaue Farbenrk. verbindet man zweckmäßig mit der augenblicklichen Reduktion von ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. durch Apomorphin in der Kälte. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **11**. 23—24. 15/1. 1915.) DÜSTERBEHN.

H. Bierry, *Über die Aufsuchung der Tuberkelbacillen im Sputum.* Auf Grund zahlreicher, mit Hilfe von **Durain** und **Angibeau** nach den bisher angegebenen Verff. ausgeführter vergleichender Unterss. gelang eine Verbesserung durch Kombination solcher. Die Sputa werden durch Zusatz von destilliertem W., sehr wenig NaOCl u. verd. NaOH bei ca. 35—38° verflüssigt, dann bis zu schwach saurer Rk. unter Schütteln mit verd. $CH_3 \cdot CO_2H$ versetzt, wodurch ein erster Nd., außer den KOCHschen Bacillen Mucin, Nucleoproteide u. Alkalialbuminate enthaltend, in feine Verteilung entsteht, der durch Zentrifugieren zu schnellem Absetzen gebracht wird; in der davon abgegossenen Fl. wird durch weiteren Zusatz der S. ein zweiter Nd. erzeugt und ebenso behandelt. Die Ndd. werden zwischen erwärmten Deckgläsern fein ausgebreitet und nach ZIEHL-NEELSEN gefärbt. Der bacillenhaltige Nd. kann leicht mit steriler physiologischer NaCl-Lsg. gewaschen u. zufolge seiner Feinheit auch direkt mittels Pravazspritze Meerschweinchen einverleibt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 110—12. 24/7. [17/7.*].) SPIEGEL.

M. François und **E. Lasausse**, *Laboratoriumsnotizen. — Prüfung der Arsenigsäure- und Natriumarseniatgranules.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] **11**. 226—37. 15/5. 1915. — C. **1915**. II. 926.) DÜSTERBEHN.

T. C. N. Broeksmit, *Nachweis von Citronensäure in einigen Arznei- und Genußmitteln.* Die Brauchbarkeit der Methode des Vfs. zum *Nachweis der Citronensäure* (vgl. Pharmaceutisch Weekblad **52**. 1637; C. **1916**. I. 439) wurde durch ihre Anwendung auf Tamarinde, Citronensaft usw. bekräftigt. (Pharmaceutisch Weekblad **53**. 1033—37. 29/7. Haarlem.) SCHÖNFELD.

Technische Chemie.

Robert Heuß, *Die chemische Reinigung des Kesselspeisewassers und der Krieg.* Vf. bespricht die Verff. zur Reinigung des Kesselspeisewassers. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **39**. 233—35. 22/7. 241—43. 29/7. 249—50. 5/8.) SCHÖNFELD.

F. Diénert und **L. Gizolme**, *Einfluß der Algen der unter Wasser befindlichen Sandfilter bei der Reinigung des Wassers.* (Vgl. L. GIZOLME, C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 313; C. **1916**. I. 81.) Im weiteren Verlauf ihrer Arbeiten über diesen Gegenstand haben Vff. beobachtet, daß das Reinigungsvermögen der unter W. befindlichen, nicht bedeckten Filter, welches von der Entw. und Lebensfähigkeit der Algen abhängt, durch die Abnahme der Alkalinität des W. gemessen werden kann. Es ist hierdurch ein Mittel zur raschen Überwachung der Arbeit der Filter gegeben, welches die Ergebnisse der bakteriologischen Prüfung vervollständigt und kontrolliert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 127—30. [31/7.*].) DÜSTERBEHN.

Bernhard Neumann und **Fritz Draisbach**, *Die Aufschließung von Feldspat zum Zwecke der technischen Kaligewinnung.* Vff. besprechen die in den Vereinigten Staaten von Nordamerika gemachten Anstrengungen, ergiebige Kaliquellen zu erschließen; von solchen kommen in Betracht: Kalihaltige Seetange, Salzsolen, Alaunstein und Feldspate. Die 3 ersten Quellen werden unter normalen Verhältnissen kaum als Ersatz für deutsches Kali in Frage kommen. Günstiger liegen die Verhältnisse für Feldspat, von dem große Lager vorhanden sind. Vff. besprechen die zur Aufschließung von Feldspat bereits gemachten Vorschläge, ihre eigenen experimentellen Verss. hierüber (Aufschluß im Autoklaven, auf trockenem Wege durch Erhitzen, bei sehr hoher Temp. mit Verflüchtigung des Kalis), zu denen norwegischer Feldspat mit 10,1% K_2O diente, ferner die chemischen Vorgänge beim Aufschluß u. die Aussichten der vorgeschlagenen Aufschlußverff. für die Praxis. Aus den Darlegungen u. den eigenen eingehenden Verss. der Vff. ergibt sich, daß der Aufschluß von Feldspat zum Zwecke der Kaligewinnung bei normalen Kalipreisen unwirtschaftlich sein muß. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 313—19. 15/8. 326—31. 22/8. [9/6.] Breslau u. Darmstadt. Chem.-techn. Institute der Techn. Hochschulen.) RÜHLE.

H. Stoltzenberg, *Die Farbstoffe der Melasse und Entzuckerungsschlempe. I. Melasse* und *Entzuckerungsschlempe* enthalten neben einem fluorescierenden, durch A. leicht extrahierbaren *Farbstoff* einen braunen, nicht fluorescierenden Farbstoff, der bei der A.-Extraktion zurückbleibt; letzterer wurde vom Vf. untersucht. — Darst. des braunen Farbstoffes aus Entzuckerungsschlempe: Der Dickschlempe wird der fluorescierende Farbstoff durch dreimaliges, je 1 Stde. anhaltendes Durchrühren mit A. entzogen. Der Rückstand wird in W. gelöst und mit

Bleiessig gefällt; der den Farbstoff enthaltende Nd. wird mit 1%ig. Bleiessig gewaschen; darauf wird der Nd. in h. W. aufgeschlämmt und mit H_2S zers. Das rote Filtrat wird zum Sirup eingedampft und mit W. verd. Nach einigen Tagen wird der schwarze Farbkörper abfiltriert, in Essigsäure (75 Tle. Eg., 25 Tle. W.) gel. und mit W. gefällt. Der braunschwarze Farbstoff ist sll. in Alkalien u. NH_3 mit brauner Farbe; durch Ansäuern wird er wieder gefällt; swl. in k. W., wl. in h. W.; l. in konz. HCl; wl. in reinem CH_3OH, A., Glycerin, Aceton, Essigsäure, Phenol; leichter l. in diesen Lösungsmitteln auf Zusatz von W.; unl. in Amylalkohol, Essigester, CS_2, Chlf., PAe., Bzl.; zers. sich oberhalb 100°; scheint auf Hg zwischen 178—180° zu sintern; schm. in sd. W. zu einem schwarzen Harz; geschmacklos; der Farbstoff hatte die *Zus.* $C_{20}H_{24}N_2O_9$. Enthält wahrscheinlich keine Carboxylgruppen und besitzt Ringstruktur; bei der Reduktion des Farbstoffes mit Al + NaOH, mit Na-Amalgam, Na und A. entsteht ein graues, in Alkali unl., in S. l. Prod.; bei der Reduktion in saurem Medium (Zn + HCl) bildet sich eine schwach gelbe Lsg. Die Oxydation mit HCl + $KClO_3$ führt zu einem unl., rostroten Körper, die mit H_2O_2 in Essigsäure und NaOH zu l. Oxydationsprodd.; $KMnO_4$ in saurer Lsg. wird sofort entfärbt, Bromwasser liefert ein swl. rostbraunes Additionsprod. 1 kg Dickschlempe liefert ca. 3 g, 1 kg Melasse enthält also 1,2 g Farbstoff. — Aus dem Filtrat vom Farbstoff schied sich nach Einengen und Aufnehmen in A. eine hygroskopische S. von angenehmem Geschmack aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2021—23. 23/9. [5/8.] Chem. Inst. Univ. Breslau.) SCHÖNFELD.

F. Rothenbach, *Die Einwirkung der Essigbakterien auf die Bestandteile des Weines bei der Essiggärung.* Vf. untersuchte, wie sich verschiedene Reinzuchtessigpilze, unter Ausschaltung von Bacterium xylinum, den einzelnen Bestandteilen des Weines gegenüber bei der Essiggärung verhalten. Die Ergebnisse sind im Original in Tabellen zusammengestellt. (Dtsch. Essigind. **20**. 189—92. 14/7.) SCHÖNFELD.

Wilh. Geerdts, *Degras.* Bericht über die Herst. und Unters. des Schmierfettes. (Seifensieder-Ztg. **43**. 653—54. Bergedorf.) SCHÖNFELD.

Walther Herzog, *Die Härtung der Fette.* Vortrag in der Fachgruppe für angewandte Chemie des Niederösterreichischen Gewerbevereins. (Seifensieder-Ztg. **43**. 589—90. 19/7. [1/3.].) SCHÖNFELD.

K. Alpers, *Ein neues Verfahren zur Gewinnung von Öl aus Steinobstkernen.* Die D. der Pflaumenölkerne beträgt ca. 1,05, die der Steinschale ca. 1,18. Bei Kirschen-, Aprikosen- und Pfirsichsteinen ist das Verhältnis der DD. ähnlich. Es gelingt deshalb, mittels einer $CaCl_2$- oder $MgCl_2$-Lsg. mit der D. ca. 1,15 die Ölkerne der aufgeknackten Kirschen- und Aprikosenkerne fast vollständig von den Steinschalen zu trennen. Die Ölkerne schwimmen in einer solchen Lsg., während die Schalen untersinken. Das Verf. ist im Großen durchführbar. Aus Pflaumensamen gepreßtes Öl roch nach Bittermandelöl; durch Abblasen mit Wasserdampf wurde jedoch der Geruch nach Bittermandelöl leicht beseitigt. (Chem.-Ztg. **40**. 645—46. 29/7. Vortrag in der Tübinger Chem. Gesellschaft v. 23/6.) SCHÖNFELD.

Josef Merz, *Ein neues Verfahren zur Gewinnung von Öl aus Steinobstkernen.* Nach dem Verf. des Vfs. erfolgt die Entölung auf rationellere Art, als nach dem Verf. von ALPERS (vorst. Ref.). Die Obststeine werden ohne weiteres in einer Schlagkreuzmühle zertrümmert und dann direkt der Extraktion zugeführt. Der entölte Rückstand wird auf Futtermittel verarbeitet. (Chem.-Ztg. **40**. 716. 23/8. Brünn.) SCHÖNFELD.

K. Alpers, *Ein neues Verfahren zur Gewinnung von Öl aus Steinobstkernen.* Erwiderung an MERZ. (Chem.-Ztg. **40**. 716. 23/8.) SCHÖNFELD.

C. S. Engel, *Beitrag zur Vermehrung unserer Fettvorräte.* Es wird empfohlen, in ähnlicher Weise, wie aus Kohlenhydraten mittels Züchtung von Hefen Eiweißsubstanzen gewonnen werden, durch Züchtung der Larve der Schmeißfliege, Musca vomitoria, wertlose verfaulende Eiweißreste in Fett umzuwandeln. Zu diesem Zwecke werden die Eingeweide von Fischen, Köpfe etc. in ein Gefäß gebracht u. dieses in die Sonne gestellt. In kurzer Zeit haben zahlreiche Schmeißfliegen auf den Fischresten unzählige Eier abgelegt, die in wenigen Tagen zu Larven auswachsen. Durch Übergießen mit h. W. werden diese abgetötet und sammeln sich infolge ihres Fettreichtumes an der Oberfläche des W. Ihr Fettgehalt nimmt zu, wenn man mit dem Abtöten einige Stunden wartet, bis der dunkle Darminhalt, den man durch die Haut erkennt, ebenfalls in Fett umgewandelt ist. Der Fettgehalt beträgt in 1 kg 45 g. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1115—16. 1/8. Reservelazarett Insterburg.) BORINSKI.

Victor Scholz, *Rückgewinnung von Fettsäuren aus gebrauchtem Seifenwasser.* Nähere Beschreibung einer Anlage. (Seifensieder-Ztg. **43**. 647—48. 9/8. Dresden.) SCHÖNFELD.

P. M. Edm. Schmitz, *Zur Geschichte der Herstellung von Mineralschmierölen und deren Verwendung.* Geschichtliche Angaben. (Petroleum **11**. 1097—1101. 2/8.) SCHÖNFELD.

W. Fahrion, *Fortschritte der Firnis- und Lackchemie im Kriegsjahr 1915.* Bericht über das Jahr 1915. (Farbenzeitung **21**. 1036—37. 15/7. 1064—65. 22/7. 1090. 29/7.) SCHÖNFELD.

Krumbhaar, *Das Cumaronharz in der Lackfabrikation.* Vf. bespricht die Eigenschaften des Cumaronharzes und der auf der Basis von Cumoranharz hergestellten Lacke. (Farbenzeitung **21**. 1086—88. 29/7. Cöln-Ehrenfeld.) SCHÖNFELD.

Leopold Singer, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie im Jahre 1915.* Fortschrittsbericht. (Österr. Chem.-Ztg. **19**. 136 bis 141. 1/8. 151—52. 15/8.) SCHÖNFELD.

J. Marcusson, *Der chemische Aufbau der Naturasphalte.* Nach RICHARDSON unterscheidet man als Bestandteile der *Asphaltbitumina Petrolene, Malthene, Asphaltene* und *Carbene.* Nach den Unterss. des Vfs. (Chem.-Ztg. **36**. 803; C. **1912**. II. 643) bedarf diese Einteilung einer Ergänzung. Von den Bestandteilen der Erdöle (Chem.-Ztg. **37**. 550; C. **1913**. II. 100) wird man im Asphalt Reste, sowie Umsetzungsprodd. zu suchen haben. — Trennung der einzelnen Asphaltbestandteile. Abscheidung der freien SS. (*Asphaltogensäuren*): 5 g Bitumen in 25 ccm Bzl. werden mit 200 ccm neutralisiertem A. versetzt. Hierdurch werden die neutralen Asphaltbestandteile abgeschieden. Die die SS. enthaltende Lsg. wird abgegossen und mit $^1/_{10}$-n. alkoh. NaOH titriert, dann mit dem gleichen Vol. W. versetzt und nach SPITZ und HÖNIG mit Bzl. ausgeschüttelt. Die alkoh. Seifenlsg. wird eingedampft, in W. aufgenommen; die SS. werden durch Mineralsäure in Freiheit gesetzt. Es resultieren braune, harzige MM., wl. in Bzn., l. in Bzl. und zum größten Teil l. in Chlf. Aus dem Bitumen von Trinidadrohasphalt wurden 6,4% S., aus raffiniertem Bermudezasphalt 3,5% S. abgeschieden. — Zur Gewinnung der in Form von Anhydriden vorliegenden SS. werden die nach SPITZ und HÖNIG ausgeschüttelten unverseiften Anteile mit den durch A. aus der

ursprünglichen Benzollsg. abgeschiedenen Stoffen vereinigt und mit n. alkoh. KOH in Ggw. von Bzl. verseift. Darauf werden die SS. wie oben angegeben gewonnen. Trinidadbitumen lieferte 3,9%, Bermudezbitumen 2%. — Zur Gewinnung der *Asphaltene* werden die mit Alkali nicht in Rk. getretenen Anteile in ca. 10 ccm Bzl. gel.; die Lsg. wird in 200 ccm Bzn. (Kp. bis 50°) eingegossen. Die Asphaltene scheiden sich als braunschwarzes Pulver aus. Trinidadbitumen ergab 37%, Bermudezbitumen 35,3% Asphaltene. Die von den Asphaltenen abfiltrierte Benzinlsg. enthält *Erdölharze* und unverändertes Erdöl. Trennung. Die Benzinlsg. wird auf 25 ccm eingedampft; diese wird auf 25 g Fullererde verteilt und mit Bzn. (Kp. bis 50°) extrahiert. Man erhält so die öligen Asphaltbestandteile als helle M. von der Konsistenz zäher Mineralöle. Die Erdölharze werden in der Fullererde benzinunl. zurückgehalten; sie werden durch Ausziehen mit Chlf. abgeschieden. Trinidadasphalt ergab 23% Erdölharze, 31% Öl; Bermudezasphalt 14,4% Erdölharze und 39,6% Erdöl. — Die aus den Asphalten abscheidbaren öligen Anteile zeigen das Verhalten dickflüssiger, fluorescierender Mineralöle und weisen Rechtsdrehung auf; D. unter 1. Sie bestehen aus gesättigten (überwiegend) und ungesättigten KW-stoffen. Jodzahl der öligen Bestandteile von Trinidadasphalt 16,6, von Bermudezasphalt 18,0. Die ungesättigten KW-stoffe reagieren zum Teil mit Formaldehyd und H_2SO_4 unter B. in W. unl. Formolite. Außer KW-stoffen finden sich noch O-, S- und N-Verbb. Charakteristisch für die öligen Bestandteile ist ihr geringer Gehalt an festem Paraffin (meist $>1\%$). In der Löslichkeit gleichen die öligen Asphaltbestandteile den dickflüssigen Mineralölen. — Die Erdölharze der Asphalte sind feste rotbraune bis braunschwarze MM., F. unter 100°; ll. in Bzl., Chlf., CS_2 und Bzn. (sie werden von Bzn. nicht gel., wenn sie von Fullererde absorbiert sind); wl. auch in h. Aceton; D. nahe 1; Rkk.: Bei Einw. von rauchender HNO_3 bei —10° gehen die Erdölharze in hellbraune Isonitrosoverbb. (Nitrosäuren) über; ll. in alkoh. KOH unter Salzbildung. Erhitzen der Erdölharze mit konz. H_2SO_4 auf 100° führt zu in W. unl. H_2SO_4-Verbb.; bei Einw. von H_2SO_4 u. CH_2O entstehen swl. Ndd. Die Oxydation in Pyridin mit $KMnO_4$ führt zu festen SS., welche charakteristische Alkalisalze bilden. Essigsäureanhydrid und CH_3MgJ sind ohne Einw. Jodzahl der Harze des Trinidadasphalts = 33,7. Mit $HgBr_2$ in Ä. bilden sich unl., auf Ggw. organischer Sulfide hinweisende Ndd. Die Zus. der Erdölharze s. unter „Asphaltene".

Die *Asphaltene* vermögen sich aus den Erdölharzen durch Einw. von O oder S wie durch intramolekulare Atomverschiebung zu bilden (vgl. Holde, Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **27**. 143; C. **1909**. II. 1388); sie sind braune bis schwarze Pulver; sie schm. nicht, sondern blähen sich auf beim Erhitzen unter Zers.; liefern keine Destillate; D. über 1; fast unl. in A. und Bzn.; wl. in Ä. und Aceton; völlig l. in Bzl.; Chlf., CS_2. Die Rkk. der Asphaltene gegenüber HNO_3, H_2SO_4 usw. sind fast die gleichen, wie die der Erdölharze. Jodzahl der Asphaltene aus Trinidadasphalt = 40,2, aus Bermudezasphalt = 27,88. Um festzustellen, ob bei den Beststs. der Jodzahl der Asphalte (vgl. Lunge, Krepelka, Chem.-Ztg. **28**. 177; C. **1904**. I. 1036) keine Substitution von Jod stattgefunden habe, wurde vom Vf. neben der Best. der Jodzahl die *Bromzahl* nach dem Parker-Mc Ilhineytschen Verf. vorgenommen (ca. 0,5 g Asphaltene in 10 ccm CCl_4 werden im Scheidetrichter mit 20 ccm $^1/_3$-n. Br in CCl_4 versetzt. Nach etwa 2 Min. kühlt man die Kugel des Trichters mit Eiswasser und saugt 20—30 ccm 10%ig. KJ-Lsg. ein. Nach Schütteln wird das Jod mit Thiosulfat titriert). Asphalte aus Trinidadasphalt lieferten eine Gesamtbromzahl von 30,2 (entsprechend der Jodzahl 47,9). Zur Best. des abgespaltenen HBr wird die Fl. mit 2%ig. KJO_3 versetzt, wodurch die dem HBr äquivalente Menge J frei wird. Die Additionsbromzahl wurde so zu 20,6 ermittelt, entsprechend der Jodzahl 32,6. Der größte Teil des Halogens wird also

von den Asphaltenen addiert. Daraus darf aber nicht geschlossen werden, daß die Asphaltene ungesättigte Körper sind. Die in den Asphaltenen enthaltenen Sulfide beteiligen sich nämlich an der Br-Aufnahme unter B. von „Sulfoniumbromiden". Bei der Best. der Bromzahl der Asphaltene schieden sich größere Mengen von Bromiden unl. ab; sie enthielten neben Br reichlich S. Die in CCl_4 l. Anteile wurden nach Verdampfen des CCl_4 in Bzl. aufgenommen und mit $HgBr_2$ in Ä. versetzt. Es entstand kein Nd., während die unveränderten Asphaltene eine beträchtliche Fällung mit $HgBr_2$ ergaben.

Nach RICHARDSON bedingen die KW-stoffe und nicht S-Verbb. die hohen Bromzahlen der Asphalte. Die KW-stoffe der untersuchten Asphalte hatten aber die niedrigsten Jodzahlen (Jodzahl der KW-stoffe aus Trinidadasphalt 16,6, aus Bermudezasphalt 18,0). Aber die S-Verbb. sind nicht die alleinigen Träger der Bromaddition. Es hat sich ergeben, daß auch gewisse O-Verbb. der Asphalte Halogen zu binden vermögen. Die Löslichkeit der Asphaltstoffe in konz. H_2SO_4 läßt nicht ohne weiteres den Schluß zu, daß sie ungesättigt sind. Bei Einw. von konz. H_2SO_4 auf eine Lsg. von Asphaltenen in Bzl. oder fl. Paraffin bei Zimmertemp. tritt eine sofortige nahezu quantitative Ausfällung ein. Der Nd. ist in Bzl. fast unl., während die Asphaltene ll. waren. Die Unters. ergab, daß eine eigenartige H_2SO_4-Verb. vorlag. Der S-Gehalt war von 4,2 auf 7,0% gestiegen; beim Erhitzen mit HCl wurde H_2SO_4 abgespalten; die Verb. ist unl. in NH_3, KOH, ll. in Pyridin, die Pyridinlsg. konnte beliebig mit W. verd. werden (die Pyridinlsg. der Asphaltene liefert auf Zusatz von W. sofortige Fällung). Die Lsg. der H_2SO_4-Verb. in Pyridinwasser wird durch NaCl, NH_4Cl, $BaCl_2$, $AgNO_3$ gefällt; die Fällungen waren keine Salze, sondern Ausflockungen der Verb. Bei 100° werden Asphaltene durch konz. H_2SO_4 zunächst gel., dann wird die M. unter Entw. von SO_2 dicksalbig. Nach Eingießen in W. erhält man schwarze, in Pyridin unl. Prodd. Das Verhalten des aus H_2SO_4 und Asphaltenen in der Kälte erhaltenen Prod. deutet darauf hin, daß eine Oxonium- oder Sulfoniumverb. entstanden ist. Ähnlich wie die Asphaltene verhalten sich gegenüber H_2SO_4 die Erdölharze. Die *Erdölharze* und *Asphaltene* sind demnach polycyclische Verbb., welche neben C und H Brücken-S oder O enthalten, sei es in ringförmiger Bindung oder in Form von Sulfiden oder Äthern. Die Asphaltene zeigen höheren S- und O-Gehalt als die Erdölharze. — Die *Asphaltsäuren* sind braunschwarz, teerartig bis harzig, l. in A., Chlf., wl. in Bzn.; D. über 1. SS. aus Trinidadasphalt: SZ. 98,5, VZ. 120,4, JZ. 22,4, S-Gehalt 3,1%. (Aus Texasöl durch längeres Erhitzen an der Luft gewonnene SS. ergaben: SZ. 89,3, VZ. 147, JZ. 17,3, S-Gehalt 1,2.) Gesamtbitumengehalt der SS. aus Trinidadasphalt 4,35%. Mit $HgBr_2$ in Ä. liefern sie swl. Ndd. Die Na-Salze der Asphaltsäuren sind swl. in wss. Laugen; beim Erhitzen mit alkoh. KOH wird kein S abgespalten. Die SS. haben wohl eine ähnliche Konstitution, wie die durch Erhitzen der Mineralschmieröle erhaltenen und von CHARITSCHKOW untersuchten *Polynaphthensäuren* oder *Asphaltogensäuren* (vgl. ENGLER-HÖFER, Das Erdöl, I. 520). (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 346—48. 12/9. 349—51. 19/9.) SCHÖNFELD.

Patente.

Kl. 1a. Nr. 294519 vom 30/5. 1915. [12/10. 1916].

Gustaf Gröndal, Djursholm, Schweden, *Verfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung von Erzen nach einem Ölschwimmverfahren.* Es wird das Öl mittels strömenden Dampfes oder mittels Druckluft zerteilt und sodann der mit Öl gemengte

Dampf oder die Druckluft mit einer großen Menge Luft oder einem anderen Ga gemischt und in das in W. aufgeschwemmte Erz eingepreßt.

Kl. 8k. Nr. 293951 vom 3/8. 1915. [1/9. 1916].

Mech. Bindfadenfabrik Rudolf Neunhoeffer, Memmingen, Bayern, *Verfahre zur Herstellung eines Bindfadenersatzes aus Baumwollabfallgarn.* Es wird der i üblicher Weise vorgezwirnte Faden zunächst mit Wasserglaslsg. getränkt, vorge trocknet, dann mit einer fetthaltigen Schlichte appretiert u. schließlich getrockne und gewachst.

Kl. 12a. Nr. 293896 vom 13/11. 1913. [4/9. 1916].

Friedr. Fahl, Bremen, *Vorrichtung zum Niederschlagen von aus Kühlern o. dgl entweichenden Gasen oder Dämpfen*, dadurch gekennzeichnet, daß mit dem ge bräuchlichen Kühler, bezw. Kondensator ein Flüssigkeitsbehälter verbunden ist, i welchen die im Kühler o. dgl. nicht verdichteten Gase, bezw. Dämpfe eintreten wobei infolge der hierdurch bedingten Flüssigkeitsverdrängung ein Ventil zweck Zuführung frischen Kühlmittels geöffnet wird.

Kl. 12i. Nr. 294441 vom 25/5. 1913. [4/10. 1916].

Wülfing, Dahl & Co. A.-G., Barmen, *Einrichtung an gußeisernen Apparat teilen, wie Sulfatofendeckeln*, zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen di Einw. heißer Gase oder Salze, dadurch gekennzeichnet, daß die der Zerstörun durch die chemische Einw. ausgesetzten Gußeisenflächen mit Schmiedeeisen be kleidet sind.

Kl. 12q. Nr. 294276 vom 5/9. 1915. [21/9. 1916.]

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zu Darstellung von stickstoffhaltigen Arsenobenzolderivaten.* Man erhält Tetraalkyl hexaminoarsenobenzole von erhöhter therapeutischer Wrkg., indem man 3,5-Dinitro 4-dialkylaminobenzol-1-arsinsäuren, zu denen auch die entsprechenden Cyclamino derivate, z. B. mit der Piperidogruppe, zählen, mit den gebräuchlichen Reduktions mitteln behandelt. — *3,5-Dinitro-4-dimethylaminobenzol-1-arsinsäure* (darstellba z. B. durch Digerieren der *3,5-Dinitro-4-methoxybenzol-1-arsinsäure* mit 30%ige Dimethylaminlsg. auf dem kochenden Wasserbade; gelbe, krystallisierte Verb., ll in Alkalien, zwl. in k., leichter l. in h. W.) gibt mit Zinnchlorür und Salzsäure *Tetramethylhexaminoarsenobenzol*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_2(NH_2)_2 \cdot As : As \cdot C_6H_2(NH_2)_2 \cdot N(CH_3)_2$ dessen Chlorhydrat gelbliche Flocken bildet, ll. in W., schwerer l. in A., unl. in Ä. und in Natronlauge. — Die *3,5-Dinitro-4-diäthylaminobenzol-1-arsinsäure* (dar stellbar aus der entsprechenden Dinitromethoxybenzolarsinsäure und Diäthylamin krystallisierter, gelber Körper, ll. in Alkalien, ziemlich wl. in k., leichter in h. W. liefert mit Zinnchlorür *Tetraäthylhexaminoarsenobenzol*, dessen Chlorhydrat beim Eingießen in Eg. in gelben Flocken ausfällt, ll. in W., unl. in Natronlauge, Ä., Bzl. — *3,5-Dinitro-4-piperidobenzol-1-arsinsäure* (erhalten durch Erhitzen der *3,5-Dinitro-4-methoxybenzol-1-arsinsäure* mit 50%ig. Piperidinlsg., gelbe, krystallinische, in W. mäßig l. Verb.) gibt mit Zinnchlorür das *Dipiperidotetraminoarsenobenzol*, dessen Chlorhydrat beim Eingießen in Eg. in gelben Flocken ausfällt, in W. ll., in Natronlauge unl.

Kl. 12q. Nr. 294547 vom 6/2. 1915. [10/10. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung der 3-Nitro-1-aminobenzol-6-sulfosäure*, dadurch gekenn zeichnet, daß man *m-Nitranilin* mit einer die berechnete Menge oder einen kleinen Überschuß an SO_3 enthaltender rauchender Schwefelsäure bei Tempp. zwischen

20—140° behandelt. Man erhält so die *3-Nitro-1-aminobenzol-6-sulfosäure* einheitlich u. mit guter Ausbeute. Die S. läßt sich über das goldgelbe, wl. Natriumsalz einigen.

Kl. 17g. Nr. 294485 vom 1/3. 1913. [6/10. 1916].

Hans Runge, Hannover-Döhren, *Verfahren zur Zerlegung von Luft in Sauerstoff und Stickstoff mittels Verflüssigung und Rektifikation.* Es wird die gesamte, den Verflüssigungs- und Trennungsapparaten zugeführte, zu verarbeitende Luft in einem Vorverfahren mit *Sauerstoff* angereichert, z. B. indem sie durch eine Membran dialysiert wird.

Kl. 17g. Nr. 294516 vom 6/9. 1913. [7/10. 1916].

Rudolf Mewes, Berlin, *Verfahren zum Tiefkühlen*, dadurch gekennzeichnet, daß das aus dem Kondensator der Kältemaschine austretende verflüssigte Gas vor einer Verwendung zum Kühlen tief heruntergekühlt wird in Oberflächenkühlung durch die aus einer Entspannungsmaschine austretenden kalten Entspannungsgase.

Kl. 22b. Nr. 294447 vom 25/5. 1913. [5/10. 1916].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man *Cörulein* oder die nach dem Verf. der Patentschrift 257084 (C. **1913.** I. 156) erhältlichen Farbstoffe mit aromatischen Aminoverbb., unmittelbar oder in geeigneten Lösungsmitteln, in der Kälte oder unter Erwärmen auf 90—100° behandelt und nötigenfalls die so erhaltenen Kondensationsprodd. nach den üblichen Methoden in ihre Sulfoderivate oder deren Salze überführt. Das Kondensationsprod. aus Cörulein u. Anilin ist ein violettglänzendes Pulver, Lsg. in Natronlauge braunolive, in verd. Ammoniak wl., in Sodalsg. unl.; Lsg. in konz. Schwefelsäure braun, auf Zusatz von W. blau. Die Kondensationsprodd., die sich von den gemäß Patentschrift 257084 aus Phthaleinfarbstoffen dargestellten Prodd. ableiten, unterscheiden sich von den Ausgangsfarbstoffen durch die Schwefelsäurereaktion; die Ausgangsstoffe lösen sich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, während die neuen Körper sich darin mit blaugrüner bis graublauer Farbe lösen. Einige von den Prodd. können unmittelbar im Zeugdruck oder Färberei verwendet werden, andere mit Vorteil in Form ihrer Sulfoderivate.

Kl. 23f. Nr. 294331 vom 1/8. 1915. [2/10. 1916].

Reinhold Ockel, Bonn, *Ununterbrochenes Kühlverfahren für flüssige Seifenmasse u. dgl.* Die heiße, flüssige Seifenmasse wird in ununterbrochenem Strome durch eine Kühlschlange gefördert, die im Gegenstrom durch nur so viel Kühlwasser gekühlt wird, daß die Seifenmasse in der Kühlschlange zwar erstarrt, aber nicht ganz kalt und hart wird.

Kl. 29b. Nr. 293884 vom 23/1. 1915. [28/8. 1916].

Ignaz Teller, Wien, *Verfahren zum Carbonisieren von Schafwolle*, darin bestehend, daß die gewaschene oder entfettete Wolle in der Kälte mit einer gesättigten Lsg. von Zinkchlorid in konz. Salzsäure behandelt wird.

Kl. 42i. Nr. 294405 vom 4/12. 1913. [9/10. 1916].

C. H. Prött, Rheydt, *Calorimeter zur Bestimmung der Wärmemengen in der Luft*, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einem feuchten Thermometer besteht, dessen Skala neben oder an Stelle der üblichen Thermometergrade nach Gesamtwärmeeinheiten in einer bestimmten Luftmenge geeicht ist.

Kl. 50c. Nr. 294465 vom 8/3. 1914. [11/10. 1916].

Philipp Müller, Leipzig, *Verfahren zum Filtrieren von trockenen und feuchte Stoffen*, darin bestehend, daß ein elastisches Filter in Anwendung kommt, da während des Betriebes zum Zwecke der Reinigung gedehnt und entspannt wird

Kl. 53c. Nr. 294413 vom 14/12. 1912. [5/10. 1916].

(Die Priorität der norwegischen Anmeldung vom 13/12. 1911 ist beansprucht.)

Anton Jensenius Andreas Ottesen, Thisted, Jütland, Dänemark, *Verfahre zum Gefrieren von Nahrungsmitteln, insbesondere von Fischen und Fleisch in g kühlten Salzlösungen.* Es wird die ungesättigte Salzlsg. vor dem Einbringen de Nahrungsmittel bis zur B. von Eiskrystallen abgekühlt u. während der Berührun mit den Nahrungsmitteln auf ihrem Gefrierpunkt erhalten.

Kl. 53g. Nr. 294489 vom 3/6. 1914. [12/10. 1916].

Friedrich Bringk, Geestemünde, *Verfahren zur stetigen Verarbeitung vo Fischen oder Fischabfällen*, dadurch gekennzeichnet, daß die gargekochte M. i einen mit auswechselbaren Sieben und einer Transportschnecke versehenen Tro gelangt, in welchem die Hauptmenge des Fischbreies u. das Leimwasser von de Knochenbestandteilen getrennt werden, wobei letztere am Ende der Transport schnecke durch einen Elevator einer Trockenmulde und von dort nach dem Trock nen zur endgültigen Zerkleinerung und Sichtung einer Schlag- und Sichtmühle zu geführt werden, während das durch die Siebschnecke gefallene Material auf ein geneigte Fläche fällt, auf welcher der Fischbrei liegen bleibt, während das Leim wasser in einem mit der tiefsten Stelle der Fläche in Verbindung stehenden Be hälter gesammelt wird.

Kl. 78c. Nr. 288113 vom 21/3. 1914. [26/9. 1916].

William Joseph Hoynes, Cleveland, Ohio, *Verfahren zur Herstellung vo Sprengstoff in Kugelform.* Trockne Kerne des Sprengstoffs werden zunächst ohn Anfeuchten in pulverisiertem Sprengstoff gewälzt, worauf nach Beigabe einer ge ringen Menge Fl. zum Anfeuchten das Walzen fortgesetzt und unter weiterer Zu gabe von staubförmigem Material mit darauffolgendem Anfeuchten beendet wird nachdem die Kerne durch Anhaften des Pulvers allmählich eine Kugelform vo gewünschter Größe erreicht haben.

Kl. 80a. Nr. 294234 vom 15/7. 1914. [20/9. 1916].

Wilhelm Eckardt & Ernst Hotog, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren und Vor richtung zur ununterbrochenen Herstellung von trocknem Kalkhydrat unter Wasse und Dampfzuführung, bei welchem mehrere bewegliche Fördergeräte das Löschgu einander zuführen.* Das Löschgut wird erst nach einer bestimmten Wasseraufnahm entweder selbsttätig infolge der mit der Wasseraufnahme verbundenen Gewichts zunahme oder zwangsweise in regelbaren Zeitabschnitten von einem zum andere Fördergerät weitergegeben.

Kl. 80a. Nr. 294265 vom 6/12. 1913. [23/9. 1916].

(Die Priorität der spanischen Anmeldung vom 26/7. 1913 ist beansprucht.)

Juan Múgica, San Sebastian, Spanien, *Verfahren und Vorrichtung zur Her stellung von breiten und beliebig langen Streifen aus Asphaltpulver o. dgl. zum Be legen von Straßen.* Das Asphaltpulver oder eine ähnliche M. wird mittels an sich bekannter Pressen mit freier Austrittsöffnung und mit Vor- und Rückbewegung arbeitendem Druckkolben in hartgepreßte Streifen umgewandelt.

Schluß der Redaktion: den 16. Oktober 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band II. **Nr. 20/21.** **15. November.**

Apparate.

J. H. Long, *Eine einfache Zelle zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.* Es ist eine einfache Zelle beschrieben, in welcher die *Wasserstoffionenkonzentration* leicht bestimmbar ist. Die Einzelheiten sind aus der dem Original beigefügten Abbildung ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 936—39. April. [28/2.] Chicago. Ill. Northwestern. Univ. Medical School.) STEINHORST.

Earl of Berkeley und **C. V. Burton**, *Eine halbautomatische Hochdruckvorrichtung.* (Vgl. S. 568.) Vff. beschreiben eine Versuchsanordnung zur Best. der *Kompressibilität* von Lsgg. Die Arbeitsfl. ist Castoröl; zur Druckerzeugung dient eine Pumpe von SCHAFFER u. BUDENBERG. Die Apparatur gestattet, rasch einen Druck von beispielsweise 600 Atm. herzustellen und aufrecht zu halten; ferner können langsame Druckänderungen vorgenommen werden, die erwünscht sind, um ein Anhaften nennenswerter Flüssigkeitsmengen an den Wänden beim Steigen des Hg in die Capillare des Piezometers zu verhindern. Bezüglich Einzelheiten ist das Original einzusehen. (Philos. Magazine [6] **32**. 153—61. Juli.) BUGGE.

Gustave Fouque, *Anordnung zur Sublimation und Wägung kleiner Jodmengen.* Ein gewöhnliches Reagensrohr von etwa 15 mm Weite verengert man 4 cm oberhalb des Bodens und schneidet es dann 7—8 cm lang ab. In diesen kleinen Behälter R bringt man das sorgfältig getrocknete Gemisch von fein pulverisiertem Jod und $^1/_4$ seines Gewichtes an KJ. In eine zweite, etwas engere Röhre C bläst man etwa 15 mm oberhalb des Bodens ein kleines Loch, dessen Ränder außen nicht überstehen dürfen, und schneidet sie etwa 55 mm lang ab. Diese Röhre C schiebt man in den Behälter R, wo sie auf der Verengerung aufsitzt und so eine Art Glocke bildet, deren kleines Loch sich außerhalb von R befindet. Über den Behälter R, etwas oberhalb der Verengerung, schiebt man eine etwa 6—7 cm im Durchmesser haltende, eng anschließende Scheibe aus Asbestpappe und stellt ihn in eine etwas weitere, 10—15 cm lange, teilweise mit Sand gefüllte Messingröhre, die durch ein Stativ in einem Winkel von 45° gehalten wird. Die Sandschicht soll so hoch sein, daß das untere Ende der Glocke C noch um einige mm in die Messingröhre hineinragt. Man erhitze die Messingröhre mit einer sehr kleinen Flamme etwas unterhalb der Stelle, wo sich die Verengerung von R befindet, derart, daß in 1 Stde. nicht mehr als 1 g Jod sublimiert. — Nach beendigter Sublimation zieht man die Röhre C noch h. heraus, schiebt sie in eine andere, etwas weitere Röhre, derart, daß das kleine Loch in C von der anderen Röhre bedeckt ist, läßt im Exsiccator erkalten und wägt. Das Gewicht von C und dessen Hülle wird vorher festgestellt. — Im Original ist die Anordnung durch 2 Figuren erläutert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 270—72. Juli. [20/4.].) DÜSTERBEHN.

Karl Cornelius Rothe, *Beschleunigung der Berußung langer Kymographionschleifen.* Um die bei Verwendung leuchtschwachen Gases eintretende Verzögerung

auszugleichen, wird das Gas durch eine WOULFFsche Flasche geleitet, die mit Watt und zur Hälfte mit Bzl. gefüllt ist, in der mittleren Bohrung noch einen Tropftrichter zum Nachfüllen von Bzl. hat. (Zentralblatt f. Physiol. **31**. 359—60. 28/8 [17/7.] K. u. K. Garnisons-Spital Nr. 2.) SPIEGEL.

J. J. Plonskier, *Neue Vorlage für Vakuumdestillation.* Der App. besteht aus einem 7 cm langen und 4 cm weiten Rohr a, an dessen Ende 2 Röhrchen b_1 und b_2 angeschmolzen sind, die durch 2 Zweiwegehähne c_1 u. c_2 beliebig geöffnet oder geschlossen werden können. An die Röhrchen b_1 u. b_2 werden die zum Auffangen der Fraktionen dienenden Präparatengläschen d_1 und d_2 mittels Gummistopfen befestigt. Zwecks Wechsels der Vorlage schließt man den Hahn c_1, wodurch gleichzeitig Luft in das Präparatengläschen d_1 eintritt, und ersetzt dieses durch ein neues. Der App. gestattet, beliebig viele Fraktionen, ohne Unterbrechung des Dest., zu nehmen. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 212. 23/5. Münster i. W. Landw. Versuchsstation.) FÖRSTER.

Fritz Friedrichs, *Über Büretten und die Verwendung des Noniusses an denselben.* Es wird die Teilung der Büretten, ihre Kalibrierung und an Hand zweier Abbildungen die Aufstellung von Korrektionskurven besprochen. Dem Vf. erscheint als praktischster Weg, nur das Gesamtvolumen der Bürette gravimetrisch zu bestimmen und die ganze Zwischenteilung linear auszuführen. Man erhält so eine kontinuierliche Korrektionskurve, die die Kalibrierung erleichtert u. die Interpolation und die Verwendung eines Nonius ermöglicht. Die Einrichtung u. Handhabung des letzteren wird an Hand dreier Abbildungen erläutert. Der Nonius samt Bürette ist zu beziehen von der Firma GREINER u. FRIEDRICHS, G. m. b. H. Stützerbach i/Thür. 7. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 343—44. 5/9. [2/8.].) RÜHLE.

Fritz Koczirz, *Erfahrungen bei der Verwendung von Aluminiumgefäßen.* Zusammenfassender Bericht über die bei der Verwendung von Al-Gefäßen gewonnenen Erfahrungen. (Allgem. Wein-Zeitung **33**. 165—67. 25/5. Klosterneuburg. Sep. SCHÖNFELD.

Allgemeine und physikalische Chemie.

John Candee Dean, *Geheimnisse der Materie. Einiges über die Wunder, die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Atoms.* Zusammenfassende Besprechung der neueren Erkenntnisse u. Anschauungen über die Eigenschaften u. Wirksamkeit der Materie. (Chem. News **113**. 115—16. 10/3. 124—25. 17/3.) RÜHLE.

H. Grossmann, *Sir William Ramsay und die deutsche Naturwissenschaft.* Würdigung der Arbeiten RAMSAYS und Angaben über seine Beziehungen zur deutschen Wissenschaft. (Chem.-Ztg. **40**. 733—35. 30/8. Berlin.) SCHÖNFELD.

William D. Harkins und **R. E. Hall**, *Das periodische System und die Eigenschaften der Elemente. 3. Mitteilung über die Atomstruktur.* (Vgl. Journ. Amer. Chem. Soc. **38**. 169; C. **1916**. I. 1003.) Aus der im wesentlichen schon referierten Arbeit sei folgendes nachgetragen: Ein Hauptvorzug der von den Vff. vorgeschlagenen periodischen Tabelle ist der, daß sie graphisch die Beziehungen zwischen den Haupt- u. Nebengruppen der *Elemente* zeigt. Ferner kommen die Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Elemente u. der Kernladung, die vermutlich der Zahl der äußeren Elektronen gleich ist, gut zum Ausdruck. In zahlreichen Figuren und Tabellen werden die Zusammenhänge zwischen den Kohäsionseigenschaften

er Elemente und dem periodischen System verdeutlicht. Folgende Eigenschaften erden graphisch dargestellt: Schmelzpunkte (mit den Linien der Maxima u. der rimären u. sekundären Minima), Atomvolumina, D., räumliche Ausdehnungskoeffi-ienten, Zusammendrückbarkeit, Suszeptibilität, Atomfrequenz, elastische Eigen-chaften und Härte; die Einzelheiten dieser Beziehungen sind im Original nach-usehen. Es wurde gefunden, daß die Abstände, bis zu welchen die Atome eines inzelnen Gases der Heliumgruppe sich bei einem Zusammenstoß nähern, der . Wurzel aus der Atomnummer — und damit wahrscheinlich der Zahl der Elek-ronen im Atom außerhalb des Kerns — proportional sind. (Ztschr. f. anorg. Ch. 7. 175—240. 21/9. [27/3.] Chicago. Univ. Kent Chem. Lab.) BUGGE.

A. Gutbier, E. Kuhn und **F. Krauss**, *Studien über Schutzkolloide.* Vierte eihe: *Semen Lini als Schutzkolloid.* III. Mitteilung: *Über kolloides Silber.* (Forts. on GUTBIER, HUBER, KUHN, S. 367; vgl. ferner GUTBIER, Ztschr. f. anorg. Ch. 2. 350; C. **1902**. I. 1300; GUTBIER u. HOFMEIER, Ztschr. f. anorg. Ch. **45**. 77; . **1905**. I. 1632; GUTBIER u. WEINGÄRTNER, Kolloidchem. Beih. **5**. 211; C. **1914**. . 1133.) Vff. berichten über die Herst. *kolloider Silberlösungen mit Leinsamen-chleim als Schutzkolloid* mit Hydrazin, bezw. Natriumhydrosulfit als Reduktions-ittel und ihr Verhalten, besonders bei der Dialyse. Auch in Ggw. von Lein-amenschleim entstanden in den am meisten verd. Reaktionsgemischen violette ysteme, bei größeren Silberkonzentrationen dagegen braune u. rote kolloide Lsgg. on teilweise großer Beständigkeit. Die durch Natriumsulfit bei gewöhnlicher emp. erzeugten Silberlsgg. zeigten eine starke Tendenz zur roten Durchsichts-rbe; andererseits erschienen die Färbungen im auffallenden Licht weniger stark ls bei den durch Reduktion mit Hydrazin gebildeten Systemen. Als ideales Re-uktionsmittel muß auch hier Hydrazin bezeichnet werden. Die Verwendung von atriumsulfit ruft Komplikationen hervor, die nicht allein auf seiner großen Zer-etzungsgeschwindigkeit, sondern vor allem auch auf der Natur seiner Zersetzungs-, ezw. Oxydationsreaktionen beruhen. Auch die Reinheit und Sauberkeit der Ge-äße muß, wie bei allen Arbeiten mit kolloidem Ag, besondere Sorgfalt zuge-endet werden. Durch Einw. von verd. Hydrazinhydratlsgg. wird sowohl kolloides ls auch in zähen Fll. suspendiertes, fein verteiltes AgCl bei gewöhnlicher Temp. latt zu kolloidem Ag reduziert. (Kolloid-Zeitschrift **19**. 22—32. Juli. [24/3.] Stutt-art. Lab. f. Elektrochem. u. Techn. Chemie d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

A. Gutbier, J. Huber und **E. Kuhn**, *Studien über Schutzkolloide.* Vierte eihe: *Semen Lini als Schutzkolloid.* IV. Mitteilung: *Über kolloides Quecksilber.* Vgl. vorsteh. Ref.; ferner GUTBIER, Ztschr. f. anorg. Ch. **32**. 347; C. **1902**. I. 1300; UTBIER u. HOFMEIER, Ztschr. f. anorg. Ch. **44**. 225; C. **1905**. I. 1214.) Vff. be-ichten über die Herst. *kolloider Quecksilberlösungen mit Leinsamenschleim als Schutz-olloid* mit Hydrazin, bezw. Pyrogallol als Reduktionsmittel. Leinsamenschleim ermag kolloides Hg ziemlich weitgehend zu schützen. Die Systeme (Tiefbraun is Gelb) neigten, wenn die Reduktion bei gewöhnlicher Temp. und vollständig rfolgte, mit zunehmender Hg-Konzentration immer mehr dazu, während der Dialyse, ie sogleich nach der Herst. der Kolloide angesetzt wurde, einen Teil der dispersen hase (meist in irreversilber Form) auszuscheiden. Selbst hochprozentige Lsgg. eßen sich durch Papier oder Glaswolle filtrieren; doch litt darunter die Stabilität. egen Temperaturerhöhungen waren besonders die nicht dialysierten Präparate ehr empfindlich; bei 40—50° koagulierten sie ganz. Reversible Rückstände wurden eim Eindunsten im Vakuum über H_2SO_4 nur dann erhalten, wenn das Schutz-olloid der dispersen Metallphase gegenüber in verhältnismäßig großem Überschuß orhanden war. Die sekundär bereiteten Sole (meist hellgrau) waren höchstens

16—18 Stdn. haltbar. A. und Elektrolytlsgg. bewirken ebenfalls irreversible Ausscheidungen. (Kolloid-Zeitschrift **19**. 33—36. Juli. [24/3.] Stuttgart. Lab. f. Elektrochem. u. Techn. Chemie d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Anorganische Chemie.

James H. Ellis, *Die chemische Aktivität der Ionen der Salzsäure, bestimmt durch Messungen der elektromotorischen Kraft.* Die Messungen werden an Zellen der Form H_2 (1 Atm.), HCl (bei verschiedenen Konzentrationen), Hg_2Cl_2 (fest) + Hg vorgenommen. Die Ergebnisse sind in 2 Tabellen zusammengefaßt (vgl. LEWIS, Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 129; C. **1908**. I. 203 und MC INNES u. PARKER, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1445; C. **1915**. II. 645). (Chem. News **113**. 112—13. 10/3. Massachusetts. Unters.-Lab. f. Physikal. Chem. Inst. f. Technologie.) RÜHLE.

Fritz Sommer, *Die „angebliche" Bedeutung der salpetrigen Säure bei der Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure durch Oxydation von Hydrazin.* Polemische Erwiderung auf die Abhandlung von BROWNE u. OVERMAN (Ztschr. f. anorg. Ch. **94**. 214; Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 285; C. **1916**. I. 825). Die Kritik dieser Autoren gründet sich nur auf einseitig durchgeführte Verss., da die Frage, ob Hydrazin direkt zu salpetriger S. oxydiert werden kann, nicht geprüft wurde. Auch ist eine Oxydation von NH_3 zu salpetriger S. unter anderen Bedingungen nach den Angaben in der Literatur möglich. Die „unsymmetrische" Oxydation des Hydrazins wird in den meisten Fällen unter B. von NH_3 vor sich gehen müssen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **96**. 75—80. 27/6. [9/3.] Berlin N. Wissensch. Chem. Lab.) GROSCHUFF.

William Norman Rae, *Bemerkungen über das Schwarzwerden des gelben Phosphors.* Das Schwarzwerden gelben *Phosphors* unter Leitungswasser aufbewahrt beruht wahrscheinlich auf darin enthaltenen Verunreinigungen. Es ist anzunehmen, daß Kupfer von den Leitungshähnen oder von den Zangen, mit denen Phosphor angefaßt wird, die Ursache des Schwarzwerdens, unter B. von Kupferphosphid, ist. Um das Schwarzwerden zu vermeiden, ist destilliertes W. zu benutzen, u. werden Eisenzangen empfohlen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 887—88. April. [14/2.] Ceylon. Medical School.) STEINHORST.

Ilse Müller, *Über die Basizität der Unterphosphorsäure.* (Vgl. ROSENHEIM und PINSKER, Ztschr. f. anorg. Ch. **64**. 327; C. **1910**. I. 475; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2003; C. **1910**. II. 437; ROSENHEIM, STADLER u. JACOBSOHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2837; C. **1906**. II. 1302.) I. *Das System Na_2O-P_2O_4-H_2O.* Um die Existenzbedingungen der verschiedenen Salze in diesem System durch Unters. der Gleichgewichte festzustellen, arbeitete Vf. zunächst eine *alkalimetrische Methode zur Titration von Alkalisubphosphaten* auf Grund von Beststs. der Wasserstoffionenkonzentration wss. Lsgg. der Salze $NaHPO_3 + 3H_2O$ und $Na_2PO_3 + 5H_2O$ nach der Indicatormethode von SÖRENSEN aus. Wasserstoffionkonzentration einer Na_2PO_4-Lsg. $1{,}5 \cdot 10^{-9}$; einer $NaHPO_3$-Lsg. $1{,}13 \cdot 10^{-5}$. Als Indicatoren wurden für die Titration bis Na_2PO_4 Alizaringelb, bis $NaHPO_4$ p-Nitrophenol gewählt. Da beim Glühen nach vorheriger Oxydation (mit HNO_3) $NaHPO_3$ in $NaPO_4$ und Na_2PO_3 in $Na_4P_2O_7$ übergeht, so ist es möglich, in Lgg., die Unterphosphorsäure und Alkali enthalten, sämtliche Bestandteile in einfacher Weise analytisch zu ermitteln. Auf diese Weise untersuchte Vf. die Isotherme des Systems Na_2O-P_2O_4-H_2O für 30°. Bei 30° existieren sicher die *Natriumsubphosphate* $Na_2PO_4 + 5H_2O$, $Na_3H(PO_3)_2 + 9H_2O$, $NaHPO_3 + 3H_2O$ u. $NaH_3(PO_3)_2 + 2H_2O$. Von den ersten 3 Salzen wurde

uch die Löslichkeit in Wasser von 25—50° bestimmt; Löslichkeit bei 25° von $Na_2PO_3 + 5H_2O$] 1,49% Na_2PO_3; [$NaHPO_3 + 3H_2O$] 1,95% $NaHPO_3$; [$Na_3H(PO_3)_2 + 9H_2O$] 4,46% $Na_3H(PO_3)_2$. Für die Salze $Na_3H_5(PO_3)_4$ u. $Na_5H_3(PO_4)_4 + 20H_2O$ waren Anzeichen für eine Existenz in sehr beschränktem Gebiet vorhanden. Aus dem V. dieser Salze läßt sich nicht unbedingt der Schluß ziehen, daß die Unterphosphorsäure die Formel $H_4P_2O_6$ haben muß. Diese Verbb. können auch als Assoziationsprodd. von Subphosphaten die Zus. $NaHPO_3$ u. Na_2PO_3 untereinander und mit H_2PO_3 nach Analogie der sauren Salze der Salpetersäure u. der Ameisensäure (vgl. GROSCHUFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1783. 4351; **37**. 1486; C. **1903**. I. 189; **1904**. I. 356. 1392; Ztschr. f. anorg. Ch. **40**. 1; C. **1904**. II. 396) aufgefaßt werden.

II. *Einige Salze der Unterphosphorsäure.* Das bereits von ROSENHEIM und PINSKER beschriebene *Guanidiniumsubphosphat* (swl. weiße Nadeln) besitzt nicht die Formel $(CN_3H_5)_4H_2PO_3 + 5H_2O$, sondern $(CN_3H_6)_2PO_3 + H_2O$. — Durch Absättigen einer wss. Lsg. von neutralem Natriumsubphosphat mit Molybdänsäure wurde das ebenfalls von ROSENHEIM und PINSKER dargestellte *Natriummolybdänsubphosphat* (swl. hellgelbe Krystalle), $Na_2[P(Mo_2O_7)_3]\cdot 8H_2O$, erhalten. Durch doppelte Umsetzung mit Ammonium- u. Guanidiniumchlorid fielen unl. amorphe Ndd. aus, in denen wahrscheinlich ein *Ammonium-*, bezw. *Guanidiniummolybdänsubphosphat* vorlag, deren Reinigung zur Analyse aber nicht gelang. — Neutrales Natriumsubphosphat u. Hexamminkobaltitrichlorid (in h., wss. Lsgg.) geben *Natriumkobaltihexamminsubphosphat*, $[Co(NH_3)_6]NaP_2O_6 + 3H_2O$ (unl., bräunliche, glänzende Schuppen), in Analogie mit dem Pyrophosphat von JÖRGENSEN $[Co(NH_3)_6]NaP_2O_7 + 11^1/_2H_2O$. Dagegen konnten Verbb., die den Salzen der Chrompyrophosphorsäure von TRIANAPHYLLIDES (Diss. 1915) analog sind, nicht erhalten werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **96**. 29—63. 27/6. [1/4.] Berlin N. Wissensch. Chem. Lab.) GROSCHUFF.

John Johnston, H. E. Merwin und **E. D. Williamson**, *Die verschiedenen Formen des Calciumcarbonats.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2001; C. **1916**. I. 228.) Unter gewöhnlichen Verhältnissen tritt *Calciumcarbonat* in drei krystallinischen, wasserfreien Formen auf: als *Calcit*, *Aragonit* und *„μ-$CaCO_3$“*. Alle übrigen bisher als selbständige Formen betrachteten Modifikationen (z. B. Vaterit, Atypeit, Conchit, Lublinit, „amorphes“ $CaCO_3$) kommen als solche nicht in Betracht, sondern unterscheiden sich nur durch Korngröße und Art und Weise der Aggregation. Von den drei angeführten Formen ist Calcit bei gewöhnlichem Druck die bei allen Tempp. von 0° (oder tiefer) bis 970° stabile Modifikation; bei 970° geht Calcit reversibel in *α*-$CaCO_3$ über, eine dem Calcit sehr ähnliche Form (vgl. BOEKE, Neues Jahrbuch **1912**. I. 91). Aragonit u. *μ*-$CaCO_3$ sind unter diesen Bedingungen im Vergleich zum Calcit stets unstabil; allerdings liegen Andeutungen vor, daß Aragonit bei etwa —100° oder tieferen Tempp. ein stabiles Existenzfeld hat. Unter gewöhnlichen Verhältnissen zeigt reiner Aragonit das Bestreben, in Calcit überzugehen. Ein bestimmter Übergangspunkt ist nicht vorhanden; die Zeit, die zur Umwandlung bei 100° in Ggw. von W. und Calcit erforderlich ist, beläuft sich auf Tage, die zur Umwandlung bei etwa 400° erforderliche Zeit auf Stunden. Infolge dieser Unstabilität lassen sich die Faktoren, welche die Fällung des $CaCO_3$ als Aragonit bestimmen, nicht genau bestimmen. Natürlicher Aragonit bildet sich bei organischen Vorgängen, durch Abscheidung aus heißen Quellen, in Anwesenheit eines isomorphen Carbonats, das als Kern dienen kann, und in Salzwasser, das bei gewöhnlicher Temp. Sulfat enthält. Reiner Aragonit kann als solcher nur in trockenem Zustand bestehen; enthält Aragonit aber andere Substanzen in fester Lsg., so kann er auch in Ggw. gewisser Lsgg. existenzfähig sein. Die *μ*-Form des $CaCO_3$ kommt häufig als Zwischenprod. bei der Fällung der

anderen Formen vor, wandelt sich aber bald in Ggw. von W. in die andere For um. Sie ist deshalb auch noch nicht in der Natur angetroffen worden. Das Hex hydrat $CaCO_3 \cdot 6H_2O$ kann durch langsame Fällung in Ggw. von KOH in d Kälte, rasches Absaugen des Nd. u. Waschen mit A. u. Ä. erhalten werden. E ist auch bei 0° im Vergleich zum Calcit unstabil. — Die verschiedenen Forme des $CaCO_3$ können durch optische, krystallographische und chemische Prüfun durch Best. der D. und der Stabilität beim Erhitzen unterschieden werden. I allgemeinen genügt aber nicht die Ermittlung einer einzigen dieser Eigenschafte sondern es ist die Charakterisierung durch zwei oder mehr dieser Kriterien g boten. Einige Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Form	Krystallsystem	Optischer Charakter	N		Dichte
			Max.	Min.	
Calcit { Künstliche Krystalle . .	Hex.	—	1,658	1,486	2,71
Calcit { Isländ. Doppelspat . .	Hex.	—	1,658	1,486	2,713
Calcit { Vaterit			1,585—1,64	1,455—1,47	2,51 u. meh
Aragonit { künstl., rein	Orth.	—	1,682	1,527	2,88
Aragonit { natürlich / aus sulfathaltiger Lsg. }	Orth.	—	1,673—1,650	1,520—1,510	sehr veränderlich
μ-$CaCO_3$, künstl.	Hex.	+	1,650	1,550	2,54
$CaCO_3 \cdot 6H_2O$, künstl. . . .	Mon.	—	1,545	1,460	1,75

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN **41**. 473—512. Juni. [27/3.] Washington. CARNEGIE Inst. Geophys. Lab.) BUGGE.

C. James und **G. A. Perley**, *Die Extraktion von Beryllium aus Gadolini* Das fein gemahlene Mineral wird mit HCl und H_2SO_4 (konz.) behandelt. 75 k Mineral werden auf einmal mit H_2SO_4 in Eisenkesseln bis zur B. weißer Dämp erhitzt. In großen Kupfergefäßen wird mit W. behandelt. Die klare Lsg. wi mit Oxalsäure 12 Stdn. stehengelassen. Das Filtrat enthält *Beryllium* und *Eise* Die Lsg. wird zunächst mit $KBrO_4$ gekocht, dann mit ca. 1 l NH_4OH und so vi konz. NaOH versetzt, bis der NH_3-Geruch sich bemerkbar macht. Es wird sodan gekocht und filtriert. Das erhaltene Gemisch der Hydroxyde wird mit genügen HCl oder H_2SO_4 verrührt, um $^2/_3$ der M. in Lsg. zu bringen, wodurch das gesam Be mit wenig Fe gelöst wird. Die saure Lsg. wird zum Kochen erhitzt, und m NaOH das Fe sorgfältig ausgefällt. Nach der Filtration wird heiß mit wen Hypobromit versetzt u. nochmals etwa noch vorhandenes Fe mit NaOH ausgefäll Die letzten Spuren von Fe werden aus dem Filtrat mit Na-Hydrosulfit entfern Aus der eisenfreien Lösung wird Be mit Soda als basisches Carbonat ausgefäll (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 875—77. April. [10/2.] Durham. New Hampshi Col. Chem. Lab.) STEINHORST.

D. W. Bissell und **C. James**, *Gadoliniumnatriumsulfat.* Das Doppelsulf hat die Zus.: $Gd_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2H_2O$. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 873—7 April. [10/2.] Durham. New Hampshire Col. Chem. Lab.) STEINHORST.

J. C. Hostetter und **R. B. Sosman**, *Die Dissoziation des Eisenoxyds in Lu* (Vgl. S. 551.) Die Dissoziation des *Eisenoxyds*, Fe_2O_3, führt zur B. einer feste Lsg. von Fe_3O_4 in Fe_2O_3; die Kurve, welche den Zusammenhang zwischen Di soziationsdruck und Zus. bei einer gegebenen Temp. darstellt, steigt rasch a sobald sich die Zus. dem reinen Fe_2O_3 nähert. Die von den Vff. ausgeführte

Versss. zeigen, daß bei allen Tempp. zwischen 1100 und 1300° eine meßbare Dissoziation des Fe_2O_3 in Luft stattfindet, und daß der Betrag der Dissoziation mit der Temp. zunimmt. Dies geht aus dem Umstand hervor, daß der beim Glühen in Luft und beim Glühen in Sauerstoff beobachtete Gewichtsunterschied größer wird, wenn die Temp. zunimmt. Die Dissoziationsdruck-Zus.-Kurve verläuft asymptotisch zur Ordinatenachse, wenn die Drucke die Ordinaten sind. — Als Behälter für Fe_2O_3 bei 1100—1200° dient am besten *Alundum*, das bei diesen Tempp. fast genaue Gewichtskonstanz zeigt; bei höheren Tempp. nimmt sein Gewicht stetig ab. Der Gewichtsverlust von reinem *Platin* ist bei 1000—1200° sehr gering; er nimmt aber beträchtlich zu, wenn sich das Pt in Berührung mit Fe_2O_3 befindet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1188—98. Juni. [1/5.] Washington. Carnegie Inst. Geophysik. Lab.) Bugge.

Organische Chemie.

Emil Abderhalden und **Egon Eichwald**, *Synthese von optisch-inaktivem Diaminoglycerin.* Durch *Darst. des asymmetrisch gebauten α,β-Diaminoglycerins* und Durchführung seiner optischen Spaltung ist es gelungen, alle nach der Theorie vorauszusehenden Aminoderivate des Glycerins in inaktivem u. aktivem Zustande darzustellen. Als Ausgangssubstanz wurde *inaktiver Dibromallylmethyläther* gewählt, aus dem mit alkoh. Ammoniak *inaktiver α,β-Diamino-γ-methoxyglycerin* erhalten wurde. Hierbei entstehen als Nebenprod. erheblich höher sd. Amine, deren Analyse auf ein Piperazinderivat, das mit einem Iminodiamin vermischt ist, hindeutet (vgl. hierzu Original!). Aus dem inaktiven α,β-Diamino-γ-methoxyglycerin wurde mit Bromcamphersulfosäure ein Salz, das nach 10-maligem Umkrystallisieren, mit Ätzkali im Vakuum destilliert, ein Diaminomethoxyglycerin der spez. Drehung $[\alpha]_D^{18} = +8{,}19°$ gab. Durch Erhitzen mit konz. HBr wurde hieraus *aktives α,β-Diaminoglycerin* gewonnen. Das Diaminoglycerin lieferte weiterhin beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure das aktive *α,β-Diamino-γ-bromglycerin.* Im Original ist ein Schema aufgestellt, das den Gang der Synthese des aktiven Diaminoglycerins zeigt.

Experimenteller Teil. *Dibromallylmethyläther*; B. durch allmähliches Versetzen von frisch dargestelltem Allylmethyläther in Chlf. mit der berechneten Menge Brom unter guter Eiskühlung; Kp.$_{15}$ 84°; gibt bei 2-tägigem Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Autoklaven auf 90—100°, neben höher sd. Aminen *racem. α,β-Diamino-γ-methoxyglycerin;* Kp. 165—180°; raucht schwach an der Luft; hat den typischen Geruch der Amine; zieht begierig CO_2 an. Bromwasserstoffsaures Salz; Krystalle vom F. 247° (unkorr.). — *d-α,β-Diamino-γ-methoxyglycerin;* B. durch Versetzen des Diaminoäthers mit α-Bromcampher-α-sulfosäure in A. u. Destillieren des etwa 10-mal aus W. umkrystallisierten bromcamphersulfosauren Salzes mit gepulvertem Ätzkali im Vakuum; $[\alpha]_D^{18} = +8{,}19°$ (0,1415 g zu 1,5620 g H_2O gel.). Bromwasserstoffsaures Salz; F. 244° (unkorr.); $[\alpha]_D^{18} = +9{,}04°$ (0,1491 g zu 1,6168 g H_2O gel.); für den Diaminoäther ergibt sich hieraus $[\alpha]_D^{18}$ in bromwasserstoffsaurer Lsg. $= +23{,}12°$. — *l-α,β-Diamino-γ-methoxyglycerin*; erhalten aus den Laugen als bromwasserstoffsaures Salz durch Einleiten von gasförmigem HBr. $[\alpha]_D^{18} = -2{,}51°$ (0,1375 g zu 1,6301 g H_2O gel.); daraus berechnet für den l-Aminoäther: $[\alpha]_D^{18} = -6{,}48°$; ein Salz, das aus der durch Dest. mit Ätzkali erhaltenen l-Verb. dargestellt war, zeigte: $[\alpha]_D^{18} = -2{,}33°$ (0,1803 g zu 1,7048 g H_2O gel.); ein weiteres l-Salz ergab $[\alpha]_D^{18} = -5{,}82°$ (0,1776 g zu 1,6741 g H_2O gel.), entsprechend $[\alpha]_D^{18} = -14{,}88°$ des Diaminoäthers.

Inakt. α,β-Diaminoglycerindibromhydrat; B. durch 4-stdg. Erhitzen von *inakt. Diaminomethoxyglycerin* mit konz. HBr (D. 1,49); Krystalle; schm. unscharf bei

198° (unkorr.) unter vorherigem Sintern; bräunt sich im Exsiccator allmählich. — *d-Aminoglycerindibromhydrat;* analog aus dem d-Diaminoätherdibromhydrat erhalten; F. 198° (unkorr.) nach vorherigem Sintern; $[\alpha]_D^{18} = +5{,}20°$ (0,2150 g zu 2,2636 g H_2O gel.); berechnet auf d-Diaminoglycerin $[\alpha]_D^{18} = +14{,}55°$. — *l-Diaminoglycerindibromhydrat;* aus dem l-Diaminoätherdibromhydrat ($[\alpha]_D^{18} = -2{,}51°$) dargestellt; $[\alpha]_D^{18} = -1{,}99°$ (0,2124 g zu 1,9506 g H_2O gel.); auf l-Diaminoglycerin berechnet: $[\alpha]_D^{18} = -5{,}57°$. — *Inakt. α,β-Diamino-γ-bromglycerindibromhydrat*; B. durch 4—6-stdg. Erhitzen von bromwasserstoffsaurem inakt. Diaminoglycerin mit bei 0° gesättigter HBr im Rohr auf 140—150°; zers. sich nach vorherigem Sintern bei 242°. — *d-α,β-Diamino-γ-bromglycerindibromhydrat*; $[\alpha]_D^{18} = +7{,}27°$ (0,2134 g zu 2,6300 g H_2O gel.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2095—2103. 23/9. [27/7.] Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

E. Salkowski, *Über einige Isäthionsäurederivate.* Bei den Verss., den *p-Aminobenzoesäureäthylester* (Anästhesin) unter Erhaltung seiner physiologischen Wrkgg. in eine in W. l. Verb. überzuführen, zeigte sich, daß manche organischen SS. die Fähigkeit haben, den Ester zu lösen, in hohem Grade die *Isäthionsäure.* Die Lsg. ist jedoch wegen ihrer stark sauren Rk. therapeutisch nicht anwendbar. Durch Erhitzen der Lsg. bildet sich unter Ersatz der Äthyl- durch die Isäthionylgruppe eine chemische Verb. zwischen den beiden Komponenten. — *Isäthionyl-p-aminobenzoesäure,* $C_6H_4{<}^{NH\cdot SO_2\cdot C_2H_4\cdot OH}_{COOH}$; B. durch 3—4-stünd. Erhitzen äquimolekularer Mengen p-Aminobenzoesäure, bezw. des Äthylesters mit Isäthionsäure; seidenglänzende Blättchen und kleine rhombische Tafeln aus W.; ist bei 260° noch nicht geschmolzen; wl. in h., swl. in k. W.; fast unl. in A. und Ä.; bläut in h. wss. Lsg. intensiv Kongopapier; die neutrale wss. Lsg. des Natriumsalzes wird durch Ferrichlorid, Mercuriacetat und ammoniakal. Bleiacetatlsg. gefällt, durch andere Metallsalze nicht; das Kaliumsalz der S. zeigt keine anästhesierende Wrkg. — *Isäthionyl-o-aminobenzoesäure*; schm. bei 262° unter Gasentw.; etwas leichter l. in W., als die p-Verb. — *Isäthionyl-p-aminobenzoesäure*; Krystalle aus W.; schm. unter Gasentw. bei 252°; l. in W.; unl. in A. — Aus *Glykokoll* und Isäthionsäure wurde eine in W. ll., schwefelhaltige S. in glasglänzenden Krystallen erhalten, die blaues Lackmuspapier stark rötet, Kongopapier jedoch nicht bläut; *p-Oxybenzoesäure* lieferte ebenfalls eine schwefelhaltige S.; Benzoesäure lieferte geringe Mengen einer mikrokrystallinischen, schwefelhaltigen Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1376—82. 24/6. [24/5.] Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Hugo Krause, *Darstellung von Alkylaminen.* Vf. versuchte, Alkylamine nach dem Vorgang der Nitrobenzolreduktion mit Fe und HCl unter Anwendung von etwa $^1/_{40}$ der nach der Formel:

$$RNO_2 + 3Fe + 7HCl = RNH_2\cdot HCl + 3FeCl_2 + 2H_2O \quad . \quad . \quad . \quad I.$$

erforderlichen HCl zu reduzieren. Führt man die Rk. bei 50—60° aus, so verschwindet nach kurzer Zeit die saure Rk.; es scheidet sich zunächst $Fe(OH)_2$ aus, das in Ggw. des Nitroalkyls rasch oxydiert wird. Die Fl. wird dabei alkal., und der NH_3-Geruch des Amins tritt immer deutlicher auf. Die Reduktion findet also auch in alkal. Lsg. statt, jedoch langsamer als zu Anfang. Vermutlich wirkt das Fe direkt auf das zunächst gebildete Aminchlorhydrat nach dem Vorgang:

$$2RNH_2\cdot HCl + Fe = 2RNH_2 + FeCl_2 + H_2$$
$$2RNH_2 + FeCl_2 + 2H_2O = 2RNH_2\cdot HCl + Fe(OH)_2.$$

Nitroalkyl wird durch Fe und W. allein nicht reduziert, wohl aber auf Zusatz

von etwas Aminchlorhydrat. *Nitroäthan* ließ sich durch Einw. von Fe und $^1/_{36}$ der nach Formel I. erforderlichen HCl bei 50—60° zu 75% zu *Äthylamin* reduzieren. *Nitromethan* wird noch etwas weitgehender reduziert. — Für die praktische Darst. ist es jedoch zweckmäßig, so viel HCl anzuwenden, daß die Rk. auch am Schluß des Prozesses sauer bleibt. Nimmt man auf 1 Mol. Nitromethan ca. $1^1/_2$ Mol. HCl, so ist die Reduktion (bei 70°) schon nach 1 Stde. vollendet, und die Ausbeute ist quantitativ. Bei Nitroäthan dauert die Reduktion etwas länger. (Chem.-Ztg. **40**. 810. 23/9.) SCHÖNFELD.

H. C. Jones, *Verseifung von Estern.* Bei Wiederholung der früheren Verss. (HOLMES, JONES, Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 105; C. **1916**. I. 734) sind für die Verseifung von *Methylacetat* mittels wss. Salzlsgg. niedrigere Werte gefunden. Eine Erklärung für die erhaltenen Resultate konnte nicht gefunden werden, vielleicht wirkt die Glasoberfläche des verwendeten Gefäßes als unbekannter Katalysator. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 888—89. April. Baltimore. Md.) STEINH.

E. Kohn-Abrest, *Einwirkung der Oxalsäure auf krystallisiertes Natriumsulfat.* Überläßt man ein Gemisch von krystallisierter Oxalsäure u. krystallisiertem Natriumsulfat sich selbst, so tritt unter teilweiser Verflüssigung innerhalb 24 Stdn. B. von *saurem Natriumoxalat* und Natriumdisulfat im Sinne des Gleichung:

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + H_2C_2O_4 \cdot H_2O = NaHC_2O_4 \cdot H_2O + NaHSO_4 \cdot H_2O + 10H_2O$$

ein. Indessen scheint die Rk. komplizierter zu verlaufen, denn mit der Zeit scheidet die Fl. große quadratische Krystalle eines neutralen, wasserhaltigen Natriumsulfats aus. Das so gewonnene saure Natriumoxalat, $NaHC_2O_4 \cdot H_2O$, bildet mkr. quadratische Tafeln, die bei 110° wasserfrei werden, in A. unl., in W. von 10° zu 1,5% l., in h. W. zl., in verd. HCl l. sind. (Ann. des Falsifications **9**. 68—69. Februar-März.) DÜSTERBEHN.

John C. Hessler, *Alkylcyanessigsäuren.* (Mitbearbeitet von **Thomas B. Magath**, **Fred F. Joel** und **Margaret C. Hessler**.) *Dimethylcyanessigsäure*, $(CH_3)_2C(CN) \cdot COOH$. B. durch Stehenlassen von 8,7 g des Äthylesters mit 9 g KOH in 100 ccm absol. Methylalkohol. Nach dem Ansäuern wird mehrfach ausgeäthert. Kp.$_{12}$ 132 bis 135°, F. 57°. — *Ag-Salz*, $C_5H_6O_2NAg$. Lange, feine Krystalle. — *Ba-Salz*, $C_{10}H_{12}O_4N_2Ba \cdot 18H_2O$. Lange, in Wasser sll. Prismen. — *Diäthylcyanessigsäure*, $(C_2H_5)_2C(CN)COOH$. B. aus dem Ester; F. 66°. — *Ag-Salz*, $C_7H_{10}O_2NAg$. Weißer Nd. — *Ba-Salz*, $C_{14}H_{20}O_4N_2Ba$. Kleine Nadeln. — *Pb-Salz*, $C_{14}H_{20}O_4N_2Pb$. Flache, klockige Krystalle, wl. in k. W., ll. in h. W. — *Ca-Salz*, $C_{14}H_{20}O_4N_2Ca \cdot 3H_2O$. Lange Nadeln. — *Sr-Salz*, $C_{14}H_{20}O_4N_2Sr \cdot 3H_2O$. Lange, l. Prismen. — *Cd-Salz*, $C_{14}H_{20}O_4N_2Cd \cdot 3H_2O$. Flache, unregelmäßige Platten. — *Cu-Salz*, $C_{14}H_{20}O_4N_2Cu \cdot H_2O$. Rechtwinklige, hellgrüne Krystalle. — *Propylcyanessigsäureäthylester*, $^{C_3H_7}_{H}>C(CN)COOC_2H_5$. B. aus 50 g Cyanessigsäureäthylester in 100 ccm absol. A., 0,2 g Na in 250 ccm absol. A. und 80 g n. Propyljodid, überschüssiges Propyljodid und absol. A. werden am nächsten Tage abdestilliert, der Rückstand wird mehrfach mit Ä. extrahiert, Kp.$_{24}$ des rohen Esters 117—130°. Der rohe Ester wird in Ä. mit 10%ig. NaOH behandelt, wobei der Monopropylester in Lsg. geht, während der Dipropylester in der äth. Lsg. verbleibt. Durch Ansäuern der alkal. Lösung resultiert die freie *Propylcyanessigsäure*, $C_6H_{10}O_2N$. — *Ag-Salz*, $C_6H_9O_2NAg$. Schwerer, weißer Nd. — *Ba-Salz*, $C_{12}H_{18}O_4N_2Ba$. Weiße Platten. — Reinen *Propylcyanessigsäureäthylester* erhält man durch Einw. von Äthyljodid auf das Ag-Salz der Propylcyanessigsäure. Kp.$_{755}$ 218—219°, D.^{32} 0,972. — *Dipropylcyanessigsäureäthyl-*

ester. Neben Propylcyanessigsäureäthylester erhalten. Kp.$_{21-23}$ 129—132°, D.^{26} 0,93. *Dipropylcyanessigsäure*, $C_9H_{15}O_2N \cdot H_2O$. B. durch Behandeln des Esters mit KOH in Methylalkohol und nachherigem Ansäuern; rhombische Prismen vom F. 41°. — *Ag-Salz*, $C_9H_{14}O_2NAg$. — *Isobutylcyanessigsäureäthylester*, $\frac{C_4H_9}{H}>C(CN)COOC_2H_5$. Analog der Propylverb. herstellbar. Trennbar von dem Diisobutylester durch Behandeln mit 5%ig. und 10%ig. NaOH; worin die Monoisobutylverb. l. ist. — *Ag-Salz der Isobutylcyanessigsäure*, $C_7H_{10}O_2NAg$. Fast weißes Pulver. — *Ba-Salz*, $C_{14}H_{20}O_4N_2Ba \cdot 2H_2O$. Lange, weiße Nadeln. Der reine Ester resultiert aus dem Ag-Salz und Äthyljodid. Kp.$_{755}$ 223—224°, D.^{35} 0,958. — *Diisobutylcyanessigsäureäthylester*. Neben dem Isobutylester erhalten. Kp.$_{755}$ 245—250°, D.^{31} 0,915. — *Diisobutylcyanessigsäure*, $C_{11}H_{19}O_2N$. F. 82°. — *Ag-Salz*, $C_{11}H_{18}O_2NAg$. Weißer Nd. — *Isoamylcyanessigsäure* (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 993; C. **1913**. II. 1289). — *Cu-Salz*, $C_{16}H_{24}O_4N_2Cu \cdot 7H_2O$. Blauer, krystalliner Nd. Beim Trocknen werden die Krystalle grün. — *Ba-Salz*, $C_{16}H_{24}O_4N_2Ba \cdot 2H_2O$. Büschel weißer Nadeln. — *Isoamylcyanacetanilid*, $C_{14}H_{18}ON_2$. B. aus Isoamylcyanessigsäurechlorid und Anilin. Aus A. Ballen nadelförmiger Krystalle, F. 102°. — *Diisamylcyanessigsäure*, $C_{13}H_{23}O_2N$. B. aus dem Ester (l. c.) vom Kp.$_{16}$ 158—159°. Aus Bzl. weiße Nadeln, F. 74—75°. — *Ammoniumsalz*. Weiße Flocken. Bei 16° lösen sich 2,9 g in 100 ccm W. — *Ag-Salz*, $C_{13}H_{22}O_2NAg$. — *Cu-Salz*, $C_{26}H_{44}O_4N_2Cu \cdot 3H_2O$. Grüne Flocken. — *Ca-Salz*, $C_{26}H_{44}O_4N_2Ca \cdot 4H_2O$. Weiße, rhomboedrische Krystalle. — *Diisoamylcyanacetamid*, $C_{13}H_{24}ON_2$. B. aus dem Diisoamylcyanacetchlorid u. NH_3. Aus h. A. Nadeln vom F. 152°. — *Benzylcyanessigsäure* (Amer. Chem. Journ. **22**. 176; C. **99**. II. 704), weiße Krystalle vom F. 101°. — *Pb-Salz*, $C_{20}H_{16}O_4N_2Pb \cdot 3H_2O$. Weißer Krystallnd.; l. in h. W., in h. Methylalkohol und in h. A. — *Ba-Salz*, $C_{20}H_{16}O_4N_2Ba \cdot 6H_2O$. Weiße Nadeln, l. in h. A. u. h. W. — *Ca-Salz*, $C_{20}H_{16}O_4N_2Ca \cdot 3H_2O$. Weiße Nadeln, l. in h. A. und h. W. — *Cu-Salz*, $C_{20}H_{16}O_4N_2Cu \cdot 5H_2O$. Tiefblauer Nd., der bei 65° das Krystallwasser unter B. grüner Krystalle verliert, F. (unter Zers.) 105—115°. — *Benzylcyanacetamid*, F. 130° (l. c.). — *Dibenzylcyanessigsäure*, $C_{17}H_{15}O_2N$. B. aus dem Ester vom Kp.$_{15}$ 225—235°. Aus Bzl., F. 194 bis 195° (Cassirer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 3027, gibt den F. zu 188—189° an). — *Ag-Salz*, $C_{17}H_{14}O_2NAg$. Weißer Nd. — *Cu-Salz*, $C_{34}H_{28}O_4N_2Cu \cdot H_2O$. Blauer Nd. Der beim Trocknen grün wird. — *Dibenzylcyanessigsäuremethylester*, $C_{18}H_{17}O_2N$. 25 g Cyanessigsäureäthylester werden in 125 ccm wasserfreiem Methylalkohol gelöst und mit einer Auflösung von 4,07 g Na in 125 ccm Methylalkohol versetzt. Nach Zusatz von 22,4 g Benzylchlorid läßt man 14 Stdn. stehen. Nach dem Abdestillieren des A. wird mit W. versetzt und ausgeäthert. Die von 195—260° sd. Anteile werden in Ä. mit 10%ig. NaOH behandelt, wodurch die freie S. in Lsg. geht. Der Ester resultiert aus Ä. + Lg. in Form langer, sechsseitger, weißer Platten vom F. 78—79°. Der Ester wird auch erhalten durch Einw. von CH_3J auf das Silbersalz der Dibenzylcyanessigsäure. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 909—16. April. [3/2.] Decatur. Ill. James Millekin Univ. Chem. Lab.) Steinhorst.

Hartwig Franzen und **Berthold v. Fürst**, *Über Aminohydrazine*. (III. Mitteilung.) *Über das o-Amino-β-benzylphenylhydrazin*. Die Vff. haben in der zweiten Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3965; C. **1914**. I. 357) gezeigt, daß Benzal-p-aminophenylhydrazin intensiv gefärbte Salze liefert und durch h. SS. leicht an der N-N-Bindung gespalten wird. Um zu entscheiden, ob letztere Eigenschaft auf die Aminogruppe oder auf die Doppelbindung zurückzuführen ist, sollte jetzt β-Benzyl-p-aminophenylhydrazin näher untersucht werden. Die Reduktion des *Benzal-p-aminophenylhydrazins* konnte jedoch nicht verwirklicht werden. Es wurde

daher *Benzal-o-aminophenylhydrazin* zu *β-Benzyl-o-aminophenylhydrazin* reduziert und letzteres untersucht. Dasselbe zeigte eine intensiv gelbe Farbe und bei der Salzbildung starke Farbvertiefung. Diese Eigenschaft ist daher auch beim Benzal-o-aminophenylhydrazin dem Einfluß der Aminogruppe u. nicht der Doppelbindung zuzuschreiben. Beim Erhitzen mit verd. SS. zerfällt das *β*-Benzyl-o-aminophenylhydrazin unter B. von Benzylamin, o-Phenylendiamin, Ammoniak und 2-Phenylbenzimidazol. Dies läßt sich ungezwungen erklären, wenn man als erste Spaltungsprodd. unter dem Einfluß von HCl o-Phenylendiamin u. Benzylchloramin annimmt:

$$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + HCl = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + ClNH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5.$$

Analog lassen sich auch alle bei der Benzidin-, bezw. Semidinumlagerung der Hydrazobenzole beobachteten Prodd. erklären, wenn man annimmt, daß z. B. Hydrazobenzol primär in Anilin und Phenylchloramin zerfällt:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot NH_2 \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5NH_2 + ClNH \cdot C_6H_5.$$

Letzteres kann sich dann entweder in einen chinolartigen Körper $HCl{=}C_6H_4{=}NH$ umlagern und in dieser Form mit dem Anilin reagieren (Benzidinumlagerung) oder es kann ohne Umlagerung mit dem Anilin reagieren (o- oder p-Semidinumlagerung). Wenn man das *β*-Benzyl-o-aminophenylhydrazin für sich auf 120—130° erhitzt, so entsteht Benzal-o-aminophenylhydrazin, Benzylamin und o-Phenylendiamin, indem primär wahrscheinlich Dissoziation in die beiden ungesättigten Reste $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH$— und $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH$— eintritt, die dann von einem zweiten Molekül des Hydrazins reduziert werden. Ein analoger Reaktionsverlauf ist offenbar für den Zerfall von Hydrazobenzol in 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Azobenzol anzunehmen. Das Verhalten des *β*-Benzyl-o-aminophenylhydrazins zeigt, daß es ebenso wie das Benzal-p- und o-aminophenylhydrazin durch SS. sehr leicht an der N-N-Bindung gespalten wird. Die Ursache der Lockerung der N-N-Bindung ist also nicht dem Einfluß der Doppelbindung, sondern ausschließlich dem der Aminogruppe zuzuschreiben. Der Eintritt einer Aminogruppe in den Kern wirkt in ähnlicher Weise lockernd auf diese Bindung, wie nach WIELAND die Anhäufung von Phenylen im Hydrazinrest.

Experimentelles. *Phenylthioharnstoff des Benzal-o-aminophenylhydrazins*, $C_{20}H_{18}N_4S = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Benzalaminophenylhydrazin u. Phenylsenföl in sd. A. Hellgelbe Nädelchen, F. 218—220°. — *Benzoylbenzal-o-aminophenylhydrazin*, $C_{20}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Benzalaminophenylhydrazin u. Benzoylchlorid in Pyridin. Farblose Blättchen aus A., F. 190—193°. — *Benzal-o-aminophenylhydrazin* geht beim Erhitzen mit A. und HCl quantitativ in *2-Phenylbenzimidazol*, $C_{13}H_{10}N_2$, über. Farblose, krystallinische M. — $C_{13}H_{10}N_2$,HCl. Schmutziggelbe Nädelchen, F. über 300°. — *o-Amino-β-benzylphenylhydrazin*, $C_{13}H_{15}N_3 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus Benzal-o-aminophenylhydrazin mit Natriumamalgam und sd. A. Citronengelbe Nädelchen aus A., F. 73°; sll. mit intensiv gelber Farbe in w. A., Ä., Bzl. Die alkoh. Lsg. wird durch Mineralsäure intensiv bordeauxrot gefärbt. — $C_{13}H_{15}N_3$,2HCl. Hellviolettrotes Pulver, F. 201—202° zu einer dunklen Fl. — *Phenylthioharnstoffderivat*, $C_{34}H_{30}N_6S_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus vorstehender Verb. und Phenylsenföl in sd. A. Farblose Nadeln aus Bzl., F. 178—179°, wl. in sd. Bzl., ll. in h. A. — *Phenylharnstoffderivat*, $C_{27}H_{25}O_2N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus *β*-Benzyl-o-aminophenylhydrazin u. Phenylisocyanat in Ä. Farbloses Krystallpulver aus A., F. 198°. — *Dibenzoyl-o-amino-β-benzylphenylhydrazin*, $C_{27}H_{23}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus *β*-Benzyl-o-aminophenylhydrazin und Benzoylchlorid in Pyridin. Farbloses Krystallpulver aus A., F. 179—180°. o-Amino-

β-benzylphenylhydrazin liefert beim Erhitzen mit A. und H_2SO_4 2-Phenylbenzimidazol, Benzylamin und o-Phenylendiamin, beim Erhitzen für sich auf 130° Benzal-o-aminophenylhydrazin, Benzylamin und o-Phenylendiamin. (LIEBIGS Ann. **412**. 14—35. 26/9. 1916. [5/8. 1915.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Hartwig Franzen und **Berthold v. Fürst**, *Über Aminohydrazine.* (IV. Mitteilung.) *Über das p-Acetylaminophenylhydrazin und das Benzal-m-aminophenylhydrazin.* Im Anschluß an die im vorstehenden Ref. beschriebenen Verss. haben die Vff. noch die in der Überschrift genannten Hydrazine untersucht. Das *p-Acetylaminophenylhydrazin* ist schon im DRP. 80843 beschrieben worden. Die dort als Hydrochlorid erwähnte krystallinische Fällung ist in Wirklichkeit das Zinnchlorürdoppelsalz. Das p-Acetylaminophenylhydrazin bildet im Gegensatz zu dem Benzal-p-aminophenylhydrazin u. dem β-Benzyl-o-aminophenylhydrazin farblose Salze und ist im Gegensatz zu den beiden genannten Verbb. und dem Benzal-o-aminophenylhydrazin beständig gegen k. SS. Es besteht also jedenfalls ein Zusammenhang zwischen der Farbigkeit der Salze von Aminophenylhydrazinen u. ihrer Beständigkeit. Der Eintritt von Acetyl in die Aminogruppe hebt deren lockernden Einfluß auf die Festigkeit der N-N-Bindung auf. Beim Erhitzen mit verd. SS. wird das p-Acetylaminophenylhydrazin unter B. von Stickstoff, Ammoniak, Anilin, Essigsäure u. p-Phenylendiamin gespalten. Primär findet also offenbar Abspaltung von Acetyl und Zerfall in p-Phenylendiamin und Chloramin statt:

$$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2 + HCl = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + Cl \cdot NH_2.$$

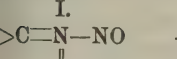
Das *Benzal-m-aminophenylhydrazin* bildet im Gegensatz zum Benzal-p-aminophenylhydrazin farblose Salze u. ist im Gegensatz zur o- u. p-Verb. gegen k. SS. beständig. Es zeigt sich also auch hier ein Zusammenhang zwischen Farbe und Beständigkeit der Salze. Die Aminogruppe in der m-Stellung lockert die N-N-Bindung viel weniger auf, als die in der o- und p-Stellung.

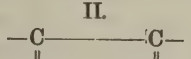
Experimentelles. *p-Acetylaminophenylhydrazin*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$. Aus Monoacetyl-p-phenylendiamin durch Diazotierung und Reduktion mit Zinnchlorür. — $C_8H_{11}ON_3$, HCl. Der im DRP. 80843 als Hydrochlorid erwähnte Nd. ist das Zinnchlorürdoppelsalz. Das Hydrochlorid ist eine farblose, undeutlich krystallinische M., zll. in h. W., wl. in sd. A. — $C_8H_{11}ON_3$, HNO_3. Farbloses Krystallpulver. — *Benzal-p-acetylaminophenylhydrazin*, $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Aus dem Zinnchlorürdoppelsalz des p-Acetylaminophenylhydrazins in W. mit Benzaldehyd und Natriumacetat. Hellgelbes, krystallinisches Pulver aus A., F. 195—196°, zu einer braunen Fl. 1 g l. in ca. 16 ccm sd. A. Die alkoh. Lsg. gibt beim Eingießen in k. verd. Salz- oder Schwefelsäure fast farblosen, flockigen Nd. — *p-Methoxybenzal-p-acetylaminophenylhydrazin*, $C_{16}H_{17}O_2N_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Analog mit p-Methoxybenzaldehyd. Rötliches, krystallinisches Pulver aus A., F. 170—175°, zu einer braunroten Fl. — *Brenztraubensäurehydrazon des p-Acetylaminophenylhydrazins*, $C_{11}H_{13}O_3N_3$. Aus dem Hydrochlorid des Acetylaminophenylhydrazins u. Brenztraubensäure in W. Dunkelgelbes, krystallinisches Pulver aus A., F. 192—193°. — *Dibenzoyl-p-acetylaminophenylhydrazin*, $C_{22}H_{19}O_3N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus dem Hydrochlorid des Acetylaminophenylhydrazins und Benzoylchlorid in sd. Bzl. Farbloses, krystallinisches Pulver aus A., F. 155—156°. p-Acetylaminophenylhydrazin zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in Essigsäure, p-Phenylendiamin, Anilin, NH_3 und N_2.

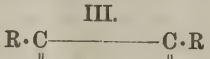
Benzal-m-aminophenylhydrazin, $C_{13}H_{13}N_3 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Aus Benzal-m-nitrophenylhydrazin mit alkoh. NH_3 und Natriumhydrosulfit. Braungelbe Nadeln aus A., F. 154—155°, zu einer dunkelroten Fl. Verändert sich beim Auf-

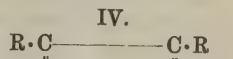
bewahren nicht. — $C_{13}H_{13}N_3$, HCl. Farblose Blättchen. — $(C_{13}H_{13}N_3)_2H_2SO_4$. Farblose Nädelchen, F. 218°. — *Phenylthioharnstoffderivat*, $C_{20}H_{18}N_4S = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus vorstehender Verb. und Phenylsenföl in sd. A. Krystallinisches, rotes Pulver, F. 138—139°, zu einer dunklen Fl. — *Dibenzoylbenzal-m-aminophenylhydrazin*, $C_{27}H_{21}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Aus Benzalaminophenylhydrazin und Benzoylchlorid in Pyridin. Farblose Blättchen aus A., F. 210°, zll. in sd. A. (LIEBIGS Ann. **412**. 35—48. 26/9. [5/3.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

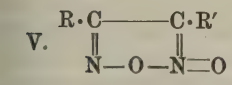
A. Angeli, *Über die Konfiguration einiger Glyoxime.* Vf. hat es unternommen, die Konstitution der *Pernitrosoverbb.* und der *Dioximperoxyde* aufzuklären, über die noch Zweifel bestehen. Über die Pernitrosoverbb. soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden, daß sie als N-Nitrosoäther der Oxime von der Formel I. anzusehen sind. Für die *Dioximperoxyde* ist früher die Formel II. angenommen worden; sie entstehen leicht durch Oxydation aus den Dioximen der α-Diketone, und zwar unabhängig von der Konfiguration des Ausgangsmaterials, während sie bei der Reduktion stets ein einziges *Dioxim* ergeben, das zur B. der TSCHUGAJEWschen Komplexsalze befähigt ist, und für das man aus diesem und aus vielen anderen Gründen die Konfiguration III. angenommen hat. Diese Konfiguration ist jedoch von BECKMANN (LIEBIGS Ann. **274**. 15) auf Grund von Umlagerungsverss. bezweifelt worden, der zu der Formel IV. gelangte. Auf Grund neuer Verss. hat dann WIELAND (LIEBIGS Ann. **329**. 241; **358**. 66; C. **1904**. I. 29; **1908**. I. 649) für die Dioximperoxyde erst die Formel V. und dann die ähnliche Formel VI. angenommen, welche beide von der Konfiguration des Dioxims unabhängig sind, und hat für die Peroxyde den Namen *Furoxane* eingeführt. Diesen Formeln stehen aber verschiedene Bedenken entgegen. Erstens müßte man, wenn die Radikale R und R′ verschieden sind, zwei verschiedene Isomere darstellen können, was bisher trotz der verschiedenen Darstellungsweisen nie gelungen ist. Außerdem müßte man nach allen bisherigen Erfahrungen die Furoxane durch Oxydation der Furazane darstellen können, was, wie Vf. gefunden hat, nicht der Fall ist. Auch bei der

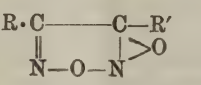
I. 

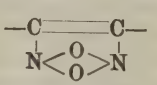
II. 

III. 

IV. 

V. 

VI. 

VII. 

Reduktion der Peroxyde entsteht als primäres Prod. das Dioxim, das erst sekundär durch Wasserabspaltung in ein Furazan übergeht. WIELAND hat ferner angegeben, daß die Dioximperoxyde nicht mit GRIGNARDschem Reagens reagieren. Dies ist, wie Vf. gefunden hat, ein Irrtum. Die genannte Rk. tritt ganz leicht ein. Vf. hat aus *Piperonylmethylglyoximperoxyd* mit Phenylmagnesiumbromid Piperonylnitril, Acetophenon und ein noch unbekanntes Keton, höchstwahrscheinlich *Piperonylphenylketon*, $(CH_2O_2)C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$, erhalten, welch letzteres offenbar aus Piperonylnitril durch weitere Einw. von Phenylmagnesiumbromid entstanden ist. Dies Ergebnis widerspricht der Annahme von WIELAND, daß die Dioximperoxyde als Furoxane aufzufassen sind, und bestätigt die von GREEN und ROWE (Journ. Chem. Soc. London **103**. 897. 2023; C. **1913**. II. 878; **1914**. I. 553) für die Dioximperoxyde vorgeschlagene Formel VII. Hieraus, sowie aus der leichten Anhydrisierbarkeit und der Fähigkeit zur B. TSCHUGAJEWscher Komplexsalze schließt Vf., daß die aus den Peroxyden durch Reduktion entstehenden *Dioxime* die Konfiguration III.

haben müssen, und daß die BECKMANNsche Beweisführung nicht stichhaltig ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. II. 7—15. 23/6. Florenz. Organ.-chem. Lab. des Inst. für höhere Studien.) POSNER.

Otto Nottbohm, *Über die Darstellung von Carbondisulfosäuren aus den Bisulfitverbindungen ungesättigter Aldehyde und Malonsäure.* BEHREND u. TEN DOORNKAAT KOOLMAN (LIEBIGs Ann. **394**. 228; C. **1913**. I. 387) haben Glyoxalnatriumbisulfit mit Malonsäure zum Lacton der β-Oxy-β-adipinsulfosäure kondensiert. Vf. hat versucht, diese Rk. zu verallgemeinern. Die Verss., an Stelle der Malonsäure andere Körper mit reaktionsfähigem Methylen oder Methin zu verwenden, führten jedoch zu keinem Ergebnis. Auch die meisten Bisulfitverbb. anderer Aldehyde und Ketone ließen sich nicht zu der gewünschten Umsetzung bringen. Als brauchbar erwiesen sich nur solche Aldehydbisulfitverbb., welche unter den Bedingungen der Rk. den Aldehyd nicht oder wenigstens nicht leicht abspalten. Dahin gehören die Verbb. ungesättigter Aldehyde mit 2 Mol. Alkalibisulfit. Wenn man eine konz. wss. Lsg. von sulfohydrozimtaldehydschwefligsaurem Kalium mit saurem Kaliummalonat kocht, erhält man das saure K-Salz der *δ-Phenyl-β,δ-valeriandisulfosäure* nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot OH \\ \quad\quad\quad\quad | \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad SO_3K \quad SO_3K \end{array} + \begin{array}{l} CH_2\cdot COOK \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot COOK \\ \quad\quad\quad\quad | \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad SO_3K \quad SO_3K \end{array} + CO_2 + H_2O.$$

Diese S. ist gegen SS. beständig; durch Kalilauge wird sie in Cinnamenylacrylsäure verwandelt. Das Anilid liefert bei der Kalischmelze keine Cinnamenylacrylsäure, sondern eine *Verb.* C_9H_8O unbekannter Konstitution. In der Mutterlauge des K-Salzes der δ-Phenyl-β,δ-valeriandisulfosäure findet sich ein bisher nicht krystallisiert erhaltenes K-Salz einer isomeren S., die sich ebenso verhält wie die vorher erwähnte S. Wahrscheinlich sind die beiden SS. stereoisomer. Da sie nach der angenommenen Strukturformel zwei verschiedene asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, sind zwei verschiedene rac. Formen möglich. Die Kondensation des β-sulfosäurepropionalschwefligsauren Kaliums (aus Acrolein und Bisulfit) mit saurem Kaliummalonat verläuft im wesentlichen analog. Es entsteht ein saures K-Salz der *Valerian-β,δ-disulfosäure*, die mit Kalilauge Vinylacrylsäure liefert. Die Anilidosäure liefert bei der direkten Kalischmelze keine Vinylacrylsäure, aber auch keinen der oben erwähnten Verb. C_9H_8O entsprechenden Körper. Eine isomere Disulfosäure entsteht anscheinend auch in diesem Falle. Die Kondensation von β-sulfosäurebutanalschwefligsaurem Kalium (aus Crotonaldehyd und Bisulfit) mit Kaliummalonat geht ebenfalls ähnlich vor sich und liefert das Salz der *Capron-β,δ-disulfosäure.* Aus dieser entsteht bei der Kalischmelze *Sorbinsäure*, die auf diesem Wege am besten synthetisch zu gewinnen ist. Das Anilid der Disulfosäure liefert bei der direkten Kalischmelze keine Sorbinsäure, sondern eine *Verb.* C_6H_6O, während ein Körper C_4H_6O zu erwarten gewesen wäre, wenn die Spaltung analog derjenigen des Anilids der Phenylvaleriandisulfosäure verliefe.

Experimentelles. *δ-Phenyl-$\Delta^{\alpha,\beta}$-pentensäure-δ-sulfosäure*, $C_6H_5\cdot CH(SO_3H)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot COOH$. Das saure K-Salz entsteht aus Zimtaldehydkaliumbisulfit und Malonsäure in sd. W. Die freie S. ist ein Sirup. — Saures K-Salz, $C_{11}H_{11}O_5SK$. Wasserfreie Nadeln, zwl. in k. W. — $C_{11}H_{10}O_5SCa$. Zwl. in k. und h. W. — $C_{11}H_{10}O_5SBa$. Löslichkeit wie beim Ca-Salz. — Die S. liefert mit Brom in wss. Lsg. ein *Bromid* $C_{11}H_{11}O_5SBr$ (*Phenylsulfosäuremonobrompentensäure*?) ($C_6H_5\cdot CHSO_3H\cdot CH_2\cdot CH:CBr\cdot COOH$?) Weiße Nadeln aus verd. A. Zers. sich bei 203 bis 205°. Neutralisiert in der Kälte 2, in der Wärme unter Austritt von Brom 3 Äquivalente Alkali. Langsam l. in Sodalsg. ohne merkliche CO_2-Entw. — *Äthyl-*

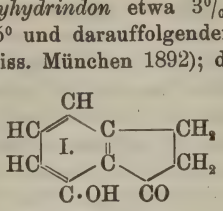
ester des Bromids, $C_{18}H_{15}O_5SBr$. Blättchen, F. 162—163,5°. — *Methylester des Bromids.* Blättchen, F. 165—166°. — *Zwei isomere δ-Phenylvalerian-β,δ-disulfosäuren,* $C_6H_5 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot COOH$. Die K-Salze entstehen aus Zimtaldehydkaliumbisulfit mit Malonsäure oder saurem Kaliummalonat in sd. W.: *Erste δ-Phenylvalerian-β,δ-disulfosäure.* Sirup. — Saures K-Salz, $C_{11}H_{12}O_8S_2K_2$. Zu Drusen vereinigte Nädelchen aus Eg. + W. Das bei 150° getrocknete Salz nimmt über Chlorcalcium an Gewicht zu. — Doppelsalz $C_{11}H_{12}O_8S_2K_2, C_{11}H_{11}O_8S_2K_3$. Krystalle aus W., sll. in W. — *Zweite (stereoisomere?) δ-Phenylvalerian-β,δ-disulfosäure.* — Sirup. — K-Salz. Dicker Sirup. Beide SS. liefern bei der Kalischmelze Cinnamenylacrylsäure. — *Anilinsalz des Anilids der ersten δ-Phenylvalerian-β,δ-disulfosäure,* $C_{29}H_{33}O_7N_3S_2 = C_6H_5 \cdot CH(SO_3NH_3C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(SO_3NH_3C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus der dem krystallisierten K-Salz entsprechenden S. mit sd. Anilin. Quadratische Blättchen aus 50%ig. A., F. 240—242° unter Zers., swl. in W. — *Anilinsalz des Anilids der zweiten δ-Phenylvalerian-β,δ-disulfosäure,* $C_{29}H_{33}O_7N_3S_2$. Analog aus der dem sirupösen K-Salz entsprechenden S. Nädelchen aus W., F. 278—281° unter Zers.; ll. in h. W. mit geringem Zusatz von A. Beide Anilide liefern nach vorhergehender Verseifung mit Salzsäure bei der Kalischmelze Cinnamenylacrylsäure, bei der direkten Kalischmelze eine *Verb.* C_9H_8O. Farblose Nadeln aus 90%ig. Aceton, F. 188°.

β,δ-Valeriandisulfosäure. Das K-Salz entsteht aus Acroleinkaliumbisulfit und Malonsäure oder saurem Kaliummalonat in sd. W. Die freie S. ist ein brauner, sehr hygroskopischer Sirup. — $C_5H_8O_8S_2K_2, C_5H_7O_8S_2K_3$. Krystallinisches Pulver, wenig hygroskopisch. — Liefert bei der Kalischmelze Vinylacrylsäure. — *δ-Sulfonchlorid-$\Delta^{\alpha,\beta}$-pentensäure* (?), $C_5H_7O_4SCl$ — $Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot COOH$ (?). Aus dem K-Salz der β,δ-Valeriandisulfosäure und Phosphorpentachlorid. Blättchen aus Bzl., F. 135—137°; unl. in k. W., l. in Sodalsg. Neutralisiert 3 Äquivalente Alkali unter B. von Alkalichlorid. — *Anilinsalz des Monoanilids der β,δ-Valeriandisulfosäure,* $C_{23}H_{29}O_7N_3S_2 = CH_2(SO_3NH_3C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(SO_3NH_3C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus der Valeriandisulfosäure mit sd. Anilin. Krystalle aus verd. A., F. 239—242°. Liefert bei direkter Kalischmelze keine *Vinylacrylsäure,* wohl aber nach vorangehender Verseifung mit Salzsäure. Vinylacrylsäure, $C_5H_6O_2$, entsteht auch aus Valeriandisulfosäure durch Kalischmelze. Krystalle aus Lg., F. 70—72°.

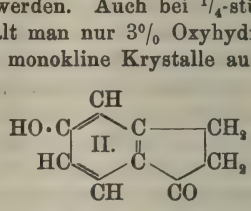
β,δ-Caprondisulfosäure. Aus Crotonaldehydkaliumbisulfit und Malonsäure oder saurem Kaliummalonat in sd. W. Brauner Sirup. Ein einheitliches K-Salz konnte nicht erhalten werden. — *Anilinsalz des Monoanilids der β,δ-Caprondisulfosäure,* $C_{24}H_{31}O_7N_3S_2 = CH_3 \cdot CH(SO_3NH_3C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(SO_3NH_3C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus der rohen Caprondisulfosäure mit sd. Anilin. Krystalle aus verd. A. Rechteckige Blättchen aus Anilin, F. 245—248° unter Zers. Liefert nach vorhergehender Verseifung mit Salzsäure bei der Kalischmelze Sorbinsäure, ohne vorhergehende Verseifung eine *Verb.* C_6H_8O. Quadratische Blättchen aus 50%ig. A., F. 155—156°. Auch die Caprondisulfosäure liefert bei der Kalischmelze *Sorbinsäure.* Zur Darst. der Sorbinsäure wird das rohe Kondensationsprodukt aus Crotonaldehydkaliumbisulfit und Malonsäure mit Kali verschmolzen. Krystalle aus W., F. 132—133,5°. (Liebigs Ann. **412**. 49—78. 26/9. [23/1.] Hannover. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) Posner.

B. Knake und **H. Salkowski**, *Über die Anhydride der m-Hydrocumarsäure.* Bei der Zers. der *m-Hydrocumarsäure* durch Hitze tritt Abspaltung von W. ein unter B. von *1-* oder *3-Oxy-α-hydrindon* (I. oder II.). — Beim Erhitzen von m-Hydrocumarsäure auf 280—285° tritt zunächst aus 2 Mol. S. 1 Mol. W. aus unter B. eines *Esteranhydrids,* $C_{18}H_{18}O_5$; zähe, hygroskopische M.; fast unl. in k. W., Bzl., Lg.; ll. in absol. A. und Ä.; geht durch Erhitzen mit W. in m-Hydrocumarsäure

über. Destilliert man m-Hydrocumarsäure möglichst schnell, so geht sie zum größten Teil unzers. über; 10—20% S. werden in Esteranhydrid übergeführt, während an *Oxyhydrindon* etwa 3% erhalten werden. Auch bei $^1/_4$-stünd. Erhitzen auf 280—285° und darauffolgender Dest. erhält man nur 3% Oxyhydrindon (vergl. BREBECK, Diss. München 1892); dieses bildet monokline Krystalle aus A., F. 111°.



I.



II.

swl. in k. W.; die wss. Lsg. gibt mit Bromwasser einen Nd. Die B. des Oxyhydroindons aus m-Hydrocumarsäure mit HBr haben Vff. im Gegensatz zu BREBECK nicht beobachtet; kleine Mengen bilden sich bei kurzem Erhitzen der S. mit konz. H_2SO_4 auf 140°. Oxyhydroindon ist l. in Alkali und wird durch CO_2 unverändert abgeschieden; wird durch längeres Kochen mit konz. KOH nicht verändert. — *Acetylverb.*, F. 78° (aus Ä.); wird durch h. NaOH gespalten. — *α-Hydrindondiphenylcarbaminsäureester*, $C_9H_7O \cdot O \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$, erhalten durch Erhitzen von Oxyhydrindon mit Diphenylharnstoffchlorid und Pyridin auf 100°; gelbe Nadeln aus A., F. 156°. — *Oxyhydrindonsemicarbazon*, $C_9H_8O : N \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, mikrokrystallinisch, F. 243° unter Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2103—7. 23/9. [14/8.] Chem. Inst. Univ. Münster.) SCHÖNFELD.

E. P. Kohler, *Die Addition aliphatischer Nitroverbindungen an ungesättigte Verbindungen.* Die vorliegenden Unterss. sind angestellt zur Auffindung eines Herstellungsverf. für Cyclopropanderivate, die eine NO_2-Gruppe an einem C-Atom des Ringes enthalten. Untersucht ist die Einw. von Nitromethan, Nitroäthan und β-Nitropropan in Form des Na-Salzes auf *Benzalacetophenon*. Die Addition verläuft in der Weise, daß das Metall an den Carbonylsauerstoff addiert wird und der Nitroparaffinrest an die β-Stellung; das gebildete Prod. lagert sich in ein Metallderivat um, welches das Metall mit der NO_2-Gruppe verbunden hat. Brom reagiert mit den Metallderivaten der Nitroketone und ersetzt Wasserstoff in der α-Stellung zur NO_2-Gruppe, der Wasserstoff in der α-Stellung zur CO-Gruppe wird ersetzt bei der Einw. von Brom auf die freien Nitroketone. Aus den Halogenderivaten der Nitroketone, die Halogen in α-Stellung zur CO-Gruppe enthalten, können leicht Cyclopropanderivate erhalten werden, die eine NO_2-Gruppe in Verb. mit einem C-Atom des Ringes enthalten.

Experimenteller Teil. *γ-Nitro-β-phenylbutyrophenon*, $C_{16}H_{15}O_3N = NO_2 \cdot CH_2CH(C_6H_5)CH_2COC_6H_5$. Zur B. wird eine Lsg. von 15 g Na in 120 g trockenem Methylalkohol unter Schütteln zu einer Lsg. von 104 g Benzalacetophenon u. 37,500 g Nitromethan in 175 g Methylalkohol gegeben bei ca. 40°. Die gelbe Lsg. wird abgekühlt u. mit Eg. angesäuert. Aus A. dünne, weiße Nadeln vom F. 103°. Ll. in Bzl., Aceton, Chlf. und h. A., wl. in k. A. u. Ä., unl. in PAe. Permanganat wird nicht reduziert. — *Semicarbazon*, $C_{17}H_{18}O_3N_4$. Kleine Platten vom F. 165°. — *Natriumacinitrophenylbutyrophenon*, $C_{16}H_{14}O_3NNa$. B. durch Zusatz der berechneten Menge Na zu dem Nitroketon in trockenem Bzl. in Form eines weißen, mikrokrystallinen Pulvers. In k. W. l., die Lsg. wird leicht hydrolysiert. L. in trockenem A. — *γ-Brom-γ-nitro-β-phenylbutyrophenon*, $C_{16}H_{14}O_3NBr = NO_2CHBrCH(C_6H_5) \cdot CH_2COC_6H_5$. Die trockene Na-Verb. wird zu einer Lsg. von 1 Mol. Brom in Chlf. gegeben. Aus Methylalkohol farblose Nadeln vom F. 93°. Gemische beider haben den F. 70°. — *γ,γ-Dibrom-γ-nitro-β-phenylbutyrophenon*, $C_{16}H_{13}O_3NBr_2 = NO_2CBr_2 \cdot CH(C_6H_5)CH_2COC_6H_5$. B. durch Bromieren der Monobromverb. in Na-Alkoholatlsg.

oder durch Bromieren des Nitroketons in Na-Methylat, sowie durch Bromieren der methylalkoh. Lsg. der Einw. von Na-Nitromethan auf Benzalacetophenon. Die Dibromverb. stellt kleine, farblose Nadeln vom F. 160—162° dar, die sich, über den F. erwärmt, zers. Wl. in A. u. Ä., l. in Chlf. Die erhaltenen γ-Bromverbb. lassen sich leicht durch Erwärmen mit KJ oder KCN zu dem Nitroketon reduzieren. — *γ-Nitro-β-phenyl-α-brombutyrophenon*, $C_{16}H_{14}O_3NBr = NO_2CH_2CH(C_6H_5)CHBr \cdot COC_6H_5$. B. durch Einw. von 58 g auf 90 g γ-Nitro-β-phenylbutyrophenon in 150 g Chlf. Aus h. absol. A. große, farblose Nadeln vom F. 100°. Aus den Filtraten resultiert ferner die Isomere $C_{16}H_{14}O_3NBr$, aus A. dünne Platten vom F. 86°, sowie die *Dibromverb.* $C_{16}H_{13}O_3NBr_2$. Prismen oder dicke Nadeln vom F. 105° (Ausbeute ca. 4%). — *γ-Nitro-β-phenyl-α-jodbutyrophenon*, $C_{16}H_{14}O_3NJ = NO_2CH_2CH(C_6H_5)CHJCOC_6H_5$. B. durch Einw. von KJ auf die α-Monobromverbb. in wenig Methylalkohol durch ½-stdg. Erwärmen. Aus A. hellgelbe Nadeln vom F. 123°. Weniger l. als die Bromverbb. Durch Einw. von Alkoholaten, K-Acetat, KCN oder anderen schwach alkal. wirkenden Reagenzien tritt leicht Abspaltung von Halogenwasserstoff unter B. einer Trimethylenverb. vom F. 93° auf; diese Verb. wird später untersucht. — *γ-Brom-γ-nitro-β-phenyl-α-brombutyrophenon*, $C_{16}H_{13}O_3NBr_2 = NO_2CHBrCH(C_6H_5)CHBrCOC_6H_5$. B. durch Bromieren der γ-Bromverb. (vom F. 90°) in Chlf. Aus A. dünne Nadeln vom F. 130°, wl. in k. A. u. Ä., ll. in Aceton und Chlf. Durch Kochen mit KJ resultiert γ-Nitro-β phenyl-α-jodbutyrophenon vom F. 123°. Durch Bromieren der α-Bromderivate werden anstatt der Dibromide Trimethylenverbb. erhalten. — *γ,γ-Dibrom-γ-nitro-β-phenyl-α-brombutyrophenon*, $C_{16}H_{12}O_3NBr_3 = NO_2CBr_2CH(C_6H_5)CHBrCOC_6H_5$. B. durch Bromieren von γ,γ-Dibrom-γ-nitro-β-phenylbutyrophenon im Sonnenlicht. Aus Chlf. große, glänzende Nadeln vom F. 183°. Wl. in Ä., A. u. k. Chlf., ll. in h. Chlf.

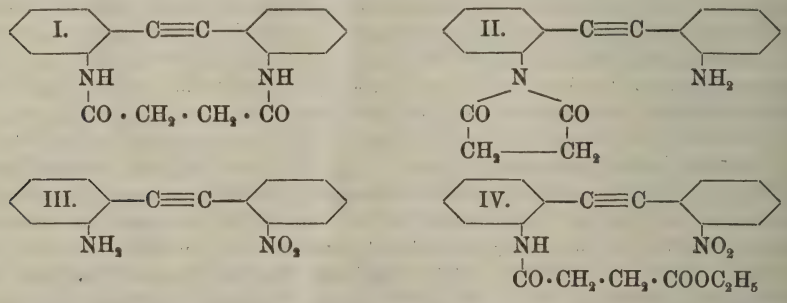
γ-Nitro-β-phenylvalerophenon, $C_{17}H_{17}O_3N = CH_3CH(NO_2)CH(C_6H_5)CH_2COC_6H_5$. B. durch Einw. von Na-Nitroäthan auf Benzalacetophenon in einer konz. Lsg. von absol. A. Aus trockenem Ä. wiederholt umkrystallisiert, resultieren zwei Isomere: sehr feine Nadeln vom F. 72° u. kurze Nadeln oder Platten vom F. 100°. Je nach Verwendung starker oder schwacher SS. beim Ansäuern resultieren größere Mengen der höher oder niedriger schm. Verb. Die beiden erhaltenen Prodd. stellen die beiden racemischen Modifikationen dar. — *γ-Brom-γ-nitro-β-phenylvalerophenon*, $C_{17}H_{16}O_3NBr = CH_3CBr(NO_2)CH(C_6H_5)CH_2COC_6H_5$. Zu einer Lsg. von Benzalacetophenon mit Nitroäthan in trockenem Methylalkohol u. der berechneten Menge Na-Methylat wird nach einstündigem Stehen u. Abkühlen Brom zugegeben. Aus Chlf. und A. kleine Nadeln vom F. 170°, wl. in A. und Ä., ll. in Chlf. Aus den Filtraten resultiert die Isomere $C_{17}H_{16}O_3NBr$ vom F. 160°. — *γ-Nitro-β-phenyl-α-bromvalerophenon.* Die Nitroketone geben beim Bromieren ein Gemisch von stereoisomeren Verbb., aus denen kein einheitliches Prod. isoliert werden konnte.

γ-Methyl-γ-nitro-β-phenylvalerophenon, $C_{18}H_{19}O_3N = CH_3C(CH_3)(NO_2)CH(C_6H_5)CH_2COC_6H_5$. Zur B. werden äquivalente Mengen von Benzalacetophenon u. Na-β-Nitropropan in möglichst wenig Methylalkohol mit 5 Tropfen konz. Na-Methylat versetzt. Die Rk. ist nach längerem Stehen beendet. Wl. in A. u. Ä., ll. in Bzl. und Chlf. Aus A. + Chlf. F. 167°. Die Verb. besitzt keinerlei Neigung, ein Metallderivat zu bilden. — *γ-Methyl-γ-nitro-β-phenyl-α-bromvalerophenon*, $C_{18}H_{18}O_3NBr = CH_3C(CH_3)(NO_2)CH(C_6H_5)CHBrCOC_6H_5$. B. durch Bromieren des vorst. Nitroketons. Aus Chlf. + A. resultieren die beiden isomeren Verbb.; die eine bildet dünne, diamantförmige Platten, die in h. Chlf. und k. A. wl. sind, F. 165°, die andere ist in h. A. ll. u. krystallisiert in kurzen Prismen vom F. 125°. — Das zur Herst. der vorst. Ketone verwendete *β-Nitropropan* ist auf folgende Weise erhalten: 100 g fein gepulverten Silbernitrits werden im Verlauf mehrerer Stunden zu einer Lsg. von 100 g Isopropyljodid in 300 ccm trockenem, alkohol-

freiem Ä. gegeben, nach mehrwöchentlichem Stehen wird filtriert; durch Verdunsten des Ä. resultieren 12—15 g β-Nitropropan vom Kp. 120° aus 100 g angewandtem Isopropyljodid. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 889—90. April. [20/1.] Cambridge, Mass. HARVARD-Univ. Chem. Lab.) STEINHORST.

Paul Ruggli. *Über Ringe mit dreifacher Bindung.* (Dritte Abhandlung.) *Zur Konstitution des Cyclosuccinyldiaminotolans.* (I. und II. Abhandlung: LIEBIGs Ann. **392**. 92; **399**. 174; C. **1912**. II. 1567; **1913**. II. 1591.) In den beiden ersten Abhandlungen ist gezeigt worden, daß das aus o,o'-Diaminotolan und Succinylchlorid erhältliche *Cyclosuccinyldiaminotolan* die Konstitution I. haben muß. In der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, die isomere Formel II. auch durch direkte Synthese auszuschließen. Als Ausgangsmaterial für die beabsichtigte Synthese der Verb. II. diente das *o-Amino-o'-nitrotolan* (III.). Es entstand aber nicht der gesuchte Körper, sondern das Succinylchlorid vereinigte sich mit zwei Molekülen Aminonitrotolan zu *Succinyl-bis-o-amino-o'-nitrotolan*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Auch aus *Ätherbernsteinsäure-o-amino-o'-nitrotolan* (IV.) konnte die Verb. II. nicht erhalten werden, da sich kein Ringschluß erreichen ließ. Daß es sich hier um den reaktionshemmenden Einfluß des o-Substituenten handelt, geht daraus hervor, daß auch das einfache Ätherbernsteinsäure-o-toluidid beim Erhitzen keinen Alkohol abspaltet, während das nicht o-substituierte Ätherbernsteinsäureanilid beim Erhitzen glatt in Succinanil übergeht. In der Kälte liefert auch Anilin mit Succinylchlorid kein Succinanil, sondern nur Succindianilid. Ein entsprechender Verlauf der Rk., der zu der Anilformel II. führen würde, ist also beim o,o'-Diaminotolan erst recht ausgeschlossen.

Da inzwischen von verschiedenen Seiten (s. REINHARDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3598; C. **1914**. I. 30) nachgewiesen worden ist, daß das frühere p,p'-Dinitrotolan der Literatur, auch das aus p,p'-Dinitrostilbendibromid mit Pyridin entstehende Prod., im wesentlichen aus p,p'-Dinitrostilben besteht, ist auch das in der II. Abhandlung des Vfs. (l. c.) beschriebene *p,p'-Diaminotolan* zu streichen. Die damals ausgeführten Umsetzungen mit Säurechloriden werden jedoch hierdurch nicht betroffen, da sie mit einem Präparat von der Firma KALLE & Co. ausgeführt waren. Daß dieses Prod. vom F. 236° wahres *p,p'-Diaminotolan* gewesen ist, hat Vf. nochmals durch Vergleich festgestellt.



Experimentelles. *o-Amino-o'-nitrotolan*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$ (III.). Aus o,o'-Dinitrotolan mit Phenylhydrazin in Xylol bei 125—150°. Rubinrote Nadeln aus verd. A. oder Bzl. + PAe., F. 118—119°; ll. in Bzl., A., Ä., Chlf. — Hydrochlorid. Farbloser Nd. Verliert schon beim Stehen, schneller in der Wärme HCl. Liefert mit Zinnchlorür u. Eg.-HCl Diaminotolan. — *Succinyl-bis-o-amino-o'-nitrotolan*, $C_{32}H_{22}O_6N_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus o-Amino-o'-nitrotolan und Succinylchlorid in Ä. Gelbe Nadelbüschel aus Xylol,

F. 227—229° unter Zers.; wl. in den meisten Lösungsmitteln, außer Xylol u. Nitrobenzol. Färbt sich am Licht braun. — *Ätherbernsteinsäure-o-amino-o'-nitrotolan*, $C_{20}H_{18}O_5N_2$ (IV.). Aus o-Amino-o'-nitrotolan und Äthylätherbernsteinsäurechlorid in sd. Ä. Gelbe lichtempfindliche Nadeln aus A. oder Bzl., F. 122,5—123,5°. Bleibt bis 240° im wesentlichen unverändert und zers. sich dann ganz. o,o'-Dinitrotolan liefert mit Schwefelnatrium in sd. W. einen *violettschwarzen Farbstoff* unbekannter Zus. Violettschwarze Nadeln aus Lg., F. 153—154°; ll. in Bzl. und Chlf. Wird durch Hydrosulfit oder Alkali und Zinkstaub entfärbt. — *Ätherbernsteinsäureanilid*, $C_{12}H_{15}O_3N = C_2H_5OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Äthylätherbernsteinsäurechlorid und Anilin. Aus Succinanil mit sd. A. u. HCl. Krystalle aus Ä. + PAe., F. 56,5—57,5°; ll. in Ä. und w. A.; wl. in PAe. Geht bei ca. 220° in Succinanil über. — *Ätherbernsteinsäure-o-toluidid*, $C_{13}H_{17}O_3N$. Aus Äthylätherbernsteinsäurechlorid und o-Toluidin. Spaltet beim Erhitzen bis 300° keinen A. ab. (Liebigs Ann. **412**. 1—13. 26/9. Straßburg i/E. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

W. Dieckmann, *Über vermeintliche Isomerieerscheinungen beim Ketoacetyldibenzoylmethan.* (*I. Mitteilung über Keto-Enolisomerie.*) Nach Michael (Liebigs Ann. **390**. 30; C. **1912**. II. 506) tritt *Ketoacetyldibenzoylmethan* in zwei isomeren Formen auf. Diese Isomerie führt Michael auf die Verhinderung der freien Drehbarkeit einfach gebundener C-Atome zurück und deutet die Isomeren durch die Raumformeln I. und II.

I. $C_6H_5 \cdot CO \cdot \overset{H}{\underset{O:C \cdot C_6H_5}{C}} \cdot CO \cdot CH_3$ II. $C_6H_5 \cdot CO \cdot \overset{H}{\underset{C_6H_5 \cdot C:O}{C}} \cdot CO \cdot CH_3$

Bei der Unters. des Acetyldibenzoylmethans hat Vf. Beobachtungen gemacht, die für die von Michael festgestellten Erscheinungen eine abweichende Auffassung ergaben. Das aus dem Enol nach Claisens (Liebigs Ann. **291**. 78) Angaben durch Umkrystallisieren aus 50%ig. A. gewonnene *Ketoacetyldibenzoylmethan* zeigt in einem Schmelzröhrchen aus Thüringer Glas den F. 107—110°, in Schmelzröhrchen aus Jenaer Glas den von Michael für das Isomere angegebenen F. über 140°, der durch Waschen des Ketons mit HCl-haltigem, 50%ig. A. auf 145—147° gehoben wird. Spuren alkal. Agenzien, z. B. Waschen des Ketons mit $^1/_{200}$-n. Lsg. von Alkaliacetat, genügen, um den F. in Jenaer Glas auf 107—110° und noch weiter herabzudrücken. Alle solche alkalihaltigen, niedrigschm. Präparate liefern beim Waschen mit alkalifreien oder schwach sauren Lösungsmitteln, z. B. $^1/_{100}$-n. HCl in 50%ig. A., das in Jenaer Glas über 140° schm. Keton zurück. Die Tatsache läßt sich darauf zurückführen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4627; C. **1905**. I. 936), daß die *Umlagerung von Keto-Enolisomeren* ebenso wie durch alkal. Agenzien schon durch die *Alkaliwirkung gewöhnlichen Glases* beschleunigt wird. Die Herabsetzung des F. durch alkal. Agenzien ist also durch die Beschleunigung der Enolisierung bedingt. Durch titrimetrische Unters. dieser Erscheinungen nach der Brommethode von K. H. Meyer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2862; C. **1912**. II. 1865) wurde festgestellt, daß sowohl Spuren alkal. Agenzien, wie gewöhnliches Glas den Übergang des Ketons in Enol beim F. momentan herbeiführen, während die Enolisierung des Ketons beim Schmelzen in Jenaer Glas merklich langsamer erfolgt. Die Abhängigkeit des F. von der Natur des Glases erhellt daraus, daß das reine Ketoacetyldibenzoylmethan in Schmelzröhrchen aus Kavalierglas-Bohemia bei ca. 125° schm. — Das nach Michael durch Einw. von Acetylchlorid gewonnene Ketoacetyldibenzoylmethan zeigt in Jenaer Glas den F. 146—149°, in gewöhnlichem Glas den F. 125—130°. Bei der Unters. der Umlagerungsgeschwindig-

keit hatte sich ergeben, daß die beschleunigende Wrkg. weichen Glases ebenso wie die alkal. Agenzien durch Zusatz geringer Mengen starker SS. aufgehoben oder herabgesetzt werden kann. Die gleiche Wrkg. ist bei den Schmelzerscheinungen des Ketoacetyldibenzoylmethans zu erwarten. Tatsächlich hoben 1% Oxalsäure oder Phthalsäure den F. in gewöhnlichem Glas auf 145—147°, während der F. in Jenaer Glas unverändert bleibt oder noch auf 150—151° erhöht wird. Die den F. erhöhende Wrkg. des Acetylchlorids ist auf den Gehalt des Chlorids an Phosphorchloriden zurückzuführen, die zur B. von H_3PO_4 oder H_3PO_3 Anlaß gaben. Nach Entfernung der beigemengten S., z. B. durch Waschen mit 50%ig. A., zeigt Ketoacetyldibenzoylmethan in gewöhnlichem Glas wieder den F. 107 bis 110°; damit ist erwiesen, daß die durch den Säuregehalt bewirkte Erhöhung des F. nur auf einer teilweisen oder vollständigen Aufhebung der Alkaliwirkung des Glases beruht. Das alkalifreie Keton schm. in Jenaer Glas bei 100° auch nach 10 Stdn. nicht, bei 110° erst nach 2 Stdn., während das gleiche Präparat in gewöhnlichem Glas bei 100° nach 15 Min., bei 110° in weniger als 1 Min. schmolz. Geringe Mengen Oxal- oder Phthalsäure ändern das Verhalten in Jenaer Glas nicht wesentlich, bringen aber in gewöhnlichem Glas eine bedeutende Verzögerung hervor. MICHAELs Annahme einer besonderen Isomerie beim Ketoacetyldibenzoylmethan ist also nicht haltbar. Ketoacetyldibenzoylmethan existiert nur in einer Form. Sein F. liegt bei Ausschaltung alkal. Agenzien in Jenaer Glas bei ca. 150°, wird aber infolge katalytischer Beschleunigung der Enolisierung durch alkal. Agenzien herabgedrückt und daher in gewöhnlichem Glas bei 107—110° gefunden. Damit stehen auch die von MICHAEL beschriebenen Beobachtungen über die Umwandlungen der vermeintlichen isomeren Ketoformen unter der Einw. verschiedener Lösungsmittel im Einklang, unter der Voraussetzung, daß das Keton oder die Lösungsmittel nicht völlig frei von alkal. Agenzien waren, und daß die F.-Beststs. in einem widerstandsfähigen Glas ausgeführt wurden. — Die katalytische Beeinflussung durch alkal. Agenzien tritt auch beim *Enolacetyldibenzoylmethan* sehr deutlich in Erscheinung. Das nach CLAISEN durch Fällen seiner alkal. Lsg. mit Essigsäure erhaltene Enol erweicht bei 80—85° und bleibt fest bis 99—100°, während es nach Umkrystallisieren aus Lg. bei 80—85° schm., bei 87 bis 89° erstarrt und bei 99—101° zum zweiten Male schmilzt. Als Ursache der in Erscheinung tretenden schnelleren Ketisierung haben sich Spuren alkal. Agenzien erwiesen. Wird das Enol aus der alkal. Lsg. mit HCl gefällt, so zeigt es in gewöhnlichem Glas den von CLAISEN an reinem Enol beobachteten F. In Jenaer Glas schmilzt es bei 85° und ketisiert sich bei 85—95° so langsam, daß das Wiedererstarren erst nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. beginnt. Durch Zuführung alkal. Agenzien nimmt das Enol wieder die Schmelzerscheinungen des durch Essigsäure gefällten Enols an und behält diese in Jenaer Glas bei. Die Unters. der Vorgänge durch Titration nach der Brommethode ergab, daß bei 90—95° die Ketisierung des reinen Enols in Jenaer Glas erst nach mehreren Stunden vollständig ist, während sie sich in gewöhnlichem Glas oder bei Ggw. von alkal. Agenzien auch in Jenaer Glas in wenigen Minuten vollzieht. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung schmilzt das aus alkalihaltigem Enol durch Erhitzen gewonnene Keton in Jenaer Glas bei 110°, während das aus alkalifreiem Enol durch Erhitzen in gewöhnlichem Glas auf 90—95° erhaltene Keton in Jenaer Glas einige Grade höher schmilzt; alle so dargestellten Ketone liefern nach Entfernung des Alkalis das in Jenaer Glas über 140° schmelzende Keton. Das reine Enol verwandelt sich auch nach Monaten nicht in die Ketoform, wohl aber das alkalihaltige Enol. — Die beim Acetyldibenzoylmethan festgestellte Beeinflussung des Verhaltens durch alkal. Agenzien fand sich beim *Tribenzoylmethan* wieder. In reiner Form zeigt das Keton in Jenaer Schmelzröhrchen den F. 245—250°, der in gewöhnlichem Glas auf

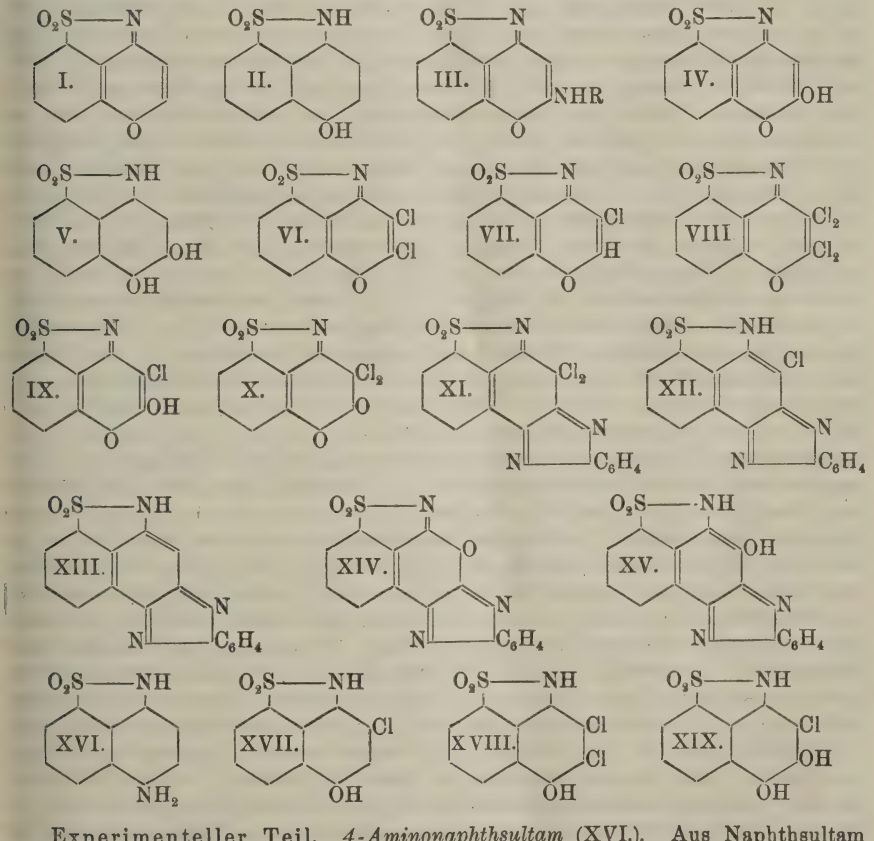
ca. 230° sinkt. Spuren alkal. Agenzien setzen den F. in Jenaer Glas auf 223 bis bis 230° herab. Auch reines Enoltribenzoylmethan (Oxybenzylidendibenzoylmethan) zeigt Abweichungen von den Angaben CLAISENS. In Jenaer Glas schmilzt das alkalifreie Enol bei ca. 155°, erstarrt dann wieder und zeigt dann den F. (240 bis 245°) des reinen Ketons. In gewöhnlichem Glas geht es, ohne zu schmelzen, in das Keton über und schmilzt bei 223—230°. Das reine Enol ist bei Zimmertemp. lange Zeit haltbar. Eine schnelle Umwandlung in die Ketoform wird erst durch Beimischung alkal. Agenzien bewirkt. Bei 100° war auch bei Verwendung reinen Enols und Jenaer Glases die Ketisierung meist nach 1 Stde. vollständig, verlief aber langsamer, als in gewöhnlichem Glas. Auch die von CLAISEN beschriebene große Ketisierungsgeschwindigkeit des Enoltribenzoylmethans in Lsg. erwies sich als mitbedingt durch alkal. Agenzien. — Nach noch nicht abgeschlossenen Verss. tritt eine ähnliche *Beeinflussung des F. durch alkal. Agenzien* immer auf, wenn die Schmelze im Gleichgewicht wesentlich andere Zus. besitzt wie die krystallisierte Substanz, z. B. beim *Ketodiacetbernsteinsäureester* und *Diphenylacetessigester*, bleibt dagegen aus bei Verbb., die in geschm. u. festem Zustande die gleiche Zus. haben, z. B. *Succinylobernsteinsäureester* und *Phenylhydroresorcin*. Der experimentelle Teil ist im Original nachzulesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2203—13. 23/9. [14/8.] Chem. Lab. Kgl. Bayr. Akad. der Wissenschaften. München.) SCHÖNFELD.

W. Dieckmann, *Zur Kenntnis des Formylphenylessigesters und Oxalessigsäuremethylesters. (II. Mitteilung über Keto-Enolisomerie.)* (Vgl. vorst. Ref.) Nach MICHAEL (LIEBIGS Ann. **391**. 235. 275; C. **1912**. II. 1449 1451) existiert neben dem fl. *α-Formylphenylessigester* und dem *γ-Ester* vom F. 100—110° ein *β-Ester* vom F. 40—42° als ein besonderes Isomeres (vgl. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2863; C. **1912**. II. 1865). Die Angaben MICHAELS über diesen durch Fällen der alkal. Lsg. mit CO_2 erhaltenen *β*-Ester ließen die Annahme zu, daß in ihm *γ*-Ester vorliegt, dessen Eigenschaften durch den Gehalt an Alkali modifiziert sind. Der F. des *γ*-Esters, der nach Umkrystallisieren aus Bzl. im Jenaer Schmelzröhrchen gegen 100°, nach Waschen mit oxalsäurehaltigem Ä. gegen 110° lag, wurde in gewöhnlichem Glas um 20—30° niedriger gefunden. Schon ein Verreiben des *γ*-Esters mit ganz geringen Mengen alkal. Agenzien (Na-Methylat, -Carbonat oder -Acetat) genügt, um den F. des *γ*-Esters auf den des *β*-Esters herabzudrücken. Der durch Alkalibeimischung erhaltene niedrigschm. Ester zeigt weitgehende Analogie mit MICHAELS *β*-Ester. Er geht in neutralen Lösungsmitteln schneller als alkalifreier *γ*-Ester in *α*-Ester über, läßt sich daher nicht aus Ä. oder Bzl. umkrystallisieren und nimmt in alkoh. Lsg. auf Zusatz von $FeCl_3$ schneller als reiner *γ*-Ester die blaue Färbung des *α*-Esters an. Diese Unterschiede verschwinden, wenn die Wrkg. der alkal. Agenzien durch starke SS. aufgehoben wird. So liefert der alkalihaltige *γ*-Ester aus oxalsäure- oder phthalsäurehaltigem Ä. den reinen *γ*-Ester vom F. ca. 110°. Auch die Umlagerungsgeschwindigkeit in alkoh. Lsg. steht im Einklang mit der Annahme, daß der *β*-Ester MICHAELS alkalihaltiger *γ*-Ester ist. Die Umlagerungsgeschwindigkeit des *β*-Esters in A. oder HCl-haltigem A. ist über 5 mal so groß wie die des *α*-Esters. Der *β*-Ester zeigt in HCl-haltigem A. annähernd die gleiche Umlagerungsgeschwindigkeit wie der *γ*-Ester. Im Gegensatz zum alkalifreien *γ*-Ester, dessen Umlagerungsgeschwindigkeit in $^1/_{25}$-n. HCl-A. sich nach 2-stdg. Stehen in Bzl.-Lsg. nicht verändert und erst nach mehrtägigem Stehen in Bzl.-Lsg. auf die des *α*-Esters zurückgeht, zeigt MICHAELS *β*-Ester ebenso wie alkalihaltiger *γ*-Ester nach 10 Minuten langem Stehen in Bzl.-Lsg. die Umlagerungsgeschwindigkeit des *α*-Esters, wird also in Bzl.-Lsg. viel schneller zum *α*-Ester isomerisiert als reiner *γ*-Ester. Es wurde gefunden, daß die Gleichgewichtslsg. des Formylphenylessigesters in Eg. zufolge der Titration mit Br nach

K. H. Meyer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2862; C. **1912**. II. 1865) etwa 87% Enol enthält, während der Enolgehalt in Eg. etwa der gleiche sein sollte wie in Methylalkohol und nach K. H. Meyer (l. c.) 16% betragen sollte. Dadurch wird die Annahme von Michael gestützt, daß es sich in der alkoh. Lsg. nicht um einen Gleichgewichtszustand zwischen Enol- und Aldoform handelt. Die Gleichgewichtslsg. des Formylphenylessigesters in Bzl. enthält 95% Enol. Der *Diphenylacetatessigester* zeigt in alkoh. Lsg. einen Enolgehalt von 31%, in CH_3OH ca. 20%, in Eg. wurden 20% Enol, in Bzl. 45% gefunden. — *Oxalessigsäuremethylester* besteht außer in der bei 74—76° schm. Form nach Michael noch in Form eines Isomeren vom F. 85—87° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 206; C. **1906**. I. 759). Hantzsch (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1419; C. **1915**. II. 942) gelang es nicht, den Ester vom höheren F. wieder zu erhalten. Nach den Beobachtungen des Vfs. handelt es sich auch hier um eine Beeinflussung des F. durch alkal. Agenzien. Reiner Oxalessigsäuremethylester zeigt in Thüringer Glas den F. ca. 77°, in Jenaer Glas den F. 87—90°. Erhitzen des hochschm. Esters auf 50° hatte keine Änderung des F. zur Folge; durch Spuren alkal. Agenzien, z. B. Na-Acetat, sinkt dagegen der F. auf 74° und darunter. Der F. des niedrigschm. Esters wird durch Waschen mit oxalsäurehaltigem Ä. auf 85° erhöht. Die Annahme Michaels, daß in den beiden Estern Isomere vorliegen, ist also nicht haltbar. Wie der F. wird auch die Beständigkeit des Oxalessigesters durch alkal. Agenzien stark beeinflußt. Während der Ester nach Gault (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 711; C. **1914**. I. 1489) nicht unverändert haltbar ist (der als Umwandlungsprod. auftretende *Oxalcitronensäurelactontrimethylester* bildet farblose Krystalle, F. 108°; ll. in A., Bzl.; weniger ll. in Ä.; swl. in Lg. und W.; zeigt in alkoh. Lsg. intensiv rote $FeCl_3$-Rk.), ist der alkalifreie Ester in Jenaer Glas monatelang haltbar. Bei der Titration mit Br wurden bei den Oxalessigestern für den Enolgehalt der Gleichgewichtslsgg. in A. und CH_3OH Werte erhalten, die mit den von Hantzsch nach der Absorptionsmethode ermittelten im wesentlichen übereinstimmten. Der Enolgehalt von Gleichgewichtslsgg. der Oxalessigester in Eg. liegt mit über 80% Enol wesentlich höher als in CH_3OH (ca. 7% Enol). Bei den alkoh. Gleichgewichtslsgg. der Oxalessigester handelt es sich vielleicht nicht um ein reines Keto-Enolgleichgewicht; vielmehr besteht die Möglichkeit, daß sich der A., vielleicht unter B. von A.-Additionsprodd., an der Rk. beteiligt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2213—18. 23/9. [14/8.] Chem. Lab. Kgl. Bayr. Akad. der Wissenschaften, München.) Schönfeld.

Th. Zincke, *Untersuchungen über Naphthsultam.* (Zweite Mitteilung.) *Über Naphthsultamchinon und Derivate und über Ketochloride des Tetrahydronaphthsultams.* (Mitbearbeitet von **Grete Schürmann**.) Vf. hat schon in der ersten Arbeit (Liebigs Ann. **411**. 195; C. **1916**. I. 1242) darauf hingewiesen, daß das Naphthsultam im Verhalten gegen Chlor mit dem α-Naphthol übereinstimmt. Die Ähnlichkeit erstreckt sich auch, wie jetzt gefunden wurde, auf das Chinon, auf Chinonderivate, auf einige Ketochloride und Phenazine. Das *Naphthsultamchinon* (I.) entspricht dem α-Naphthochinon. Es läßt sich zum Hydrochinon, dem *4-Oxynaphthsultam* (II.), reduzieren und daraus durch Oxydation zurückerhalten. Mit Anilin liefert es die Anilidoverb. III., aus der das *Oxynaphthsultamchinon* (IV.) leicht zu erhalten ist. Durch Reduktion entsteht aus letzterem das *3,4-Dioxynaphthsultam* (V.), das bei der Oxydation wieder Oxychinon, aber kein Orthochinon liefert. Mit o-Phenylendiamin liefert das Oxynaphthsultamchinon ein Phenazin XIII. Die Chlorderivate des Naphthsultamchinons gleichen den Chlorderivaten des α-Naphthochinons. Das *Dichlornaphthsultamchinon* VI. entsteht aus dem früher beschriebenen Trichlornaphthsultam durch Oxydation, während in gleicher Weise aus Dichlornaphthsultam ein *Monochlornaphthsultamchinon* (VII.) entsteht. Weniger leicht

lassen sich diese beiden Chlorderivate aus dem Naphthsultamchinon selbst erhalten. Letzteres bildet mit Chlor zunächst eine Additionsverb., die durch HCl-Abspaltung und weitere Chlorierung in das Dichlornaphthsultamchinon (VI.) übergeht u. dann noch unter Addition von Chlor das Tetrachlorketoderivat VIII. liefert. Im Gegensatz zum Naphthsultamchinon gibt α-Naphthochinon nur das einfache und ziemlich beständige Additionsprod. Aus der Dichlorverb. VI. entsteht mit Alkali das *Chloroxynaphthsultamchinon* (IX.), das sich dem Chloroxynaphthochinon analog verhält. Ein eigenartiges Verhalten zeigt es gegen W. und A.; in beiden löst es sich dunkelrot u. wird durch Eindampfen oder durch Zusatz von Salzsäure unverändert zurückerhalten. Außer dem schon erwähnten Ketotetrachlorid VIII., das mit wss.-alkoh. Alkali unter Sprengung des chlorierten Ringes eine noch nicht näher untersuchte S. liefert, läßt sich ein Diketodichlorid (X.) erhalten, das mit Alkali wahrscheinlich unter Ringsprengung und B. eines neuen fünfgliederigen Ringes ebenfalls eine S. liefert. Mit o-Phenylendiamin liefert das Diketodichlorid das Phenazin XI., das durch Reduktion in das Chlorderivat XII. des schon vorher erwähnten Phenazins XIII. übergeht. Aus dem Chlorderivat XII. kann man durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure das *2-Ketodihydronaphthsultam-3,4-phenazin* (XIV.) und aus diesem durch Reduktion die entsprechende Hydroverb. XV. gewinnen.



Experimenteller Teil. *4-Aminonaphthsultam* (XVI.). Aus Naphthsultam durch Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure u. Reduktion der entstehenden Azoverb. mit Zinnchlorür. Gelbe Nadeln, die sich an der Luft bald dunkler färben.

Orangegelb l. in Alkali, Soda und Ammoniak; die Lsgg. färben sich an der Luft dunkelviolett. — $C_{10}H_8O_2N_2S$, HCl, H_2O. Gelbe Nadeln oder Blättchen, zll. in W. mit gelber, beim Erhitzen tieferer Farbe. — Sulfat. Weiße, wl. Kryställchen. — *Diacetylverb.*, $C_{14}H_{12}O_4N_2S$. Weiße Kryställchen aus Essigsäureanhydrid, F. über 260°, swl. in Eg. Liefert mit verd. Alkali die *Monoacetylverb.*, $C_{12}H_{10}O_3N_2S$. Weiße Nädelchen aus Eg., F. 276° nach vorherigem Sintern, zwl. in Eg. Gelb l. in Alkali. — *4-Naphthsultamchinon*, $C_{10}H_5O_3NS$ (I.). Aus dem Sulfat des 4-Aminonaphthsultams mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat. Honiggelbe, schiefwinklige Tafeln oder Blätter aus Eg. mit etwas Salpetersäure. Schwärzt sich über 150°. F. 195° unter Zers., ll. in h. Eg., wl. in A. u. Bzl. Gelb in konz. H_2SO_4 l.; die Lsg. wird allmählich grün u. gibt mit W. schmutzigviolette Flocken. Färbt sich mit NaOH schwarz u. geht braun in Lsg. — *4-Oxynaphthsultam* (*4-Naphthsultamhydrochinon*), $C_{10}H_7O_3NS$ (II.). Aus vorstehender Verb. in w. A. mit Zinnchlorür. Gelbliche Nadeln aus A. mit etwas Zinnchlorür. Schwärzt sich über 120° allmählich, ll. in A. u. Eg. Orangegelb l. in Alkali, Soda u. Ammoniak. Die Lsgg. geben an der Luft einen schwarzgrünen Nd. — *Diacetylverb.*, $C_{14}H_{11}O_5NS$. Weiße Nadeln aus Eg., F. 199°, zll. in Eg., weniger in A. — *3-Anilido-4-naphthsultamchinon*, $C_{16}H_{10}O_3N_2S$ (III., R = C_6H_5). Aus Naphthsultamchinon u. Anilin in w. A. Rote Nadeln aus Eg., F. 257—260° unter Zers., ll. in h. Eg., wl. in A. Tiefrot l. in konz. H_2SO_4. — *3-Oxy-4-naphthsultamchinon*, $C_{10}H_5O_4NS$ (IV.). Aus vorstehender Verb. beim Erwärmen mit Natronlauge. Gelbe Nadeln aus Eg. mit etwas Salzsäure, F. 230° nach vorherigem Sintern, wl. in k. W. u. A., orangegelb in der Hitze. — Na-Salz. Rote Blättchen. Liefert mit Anilin in h. A. nur ein orangerotes Anilinsalz, in h. Eg. aber vorstehende Verb. zurück. — *3,4-Dioxynaphthsultam* (*3-Oxy-4-naphthsultamhydrochinon*), $C_{10}H_7O_4NS$ (V.). Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Zinnchlorür in h. W. Gelbliche Nadeln aus W. mit Zinnchlorür und Salzsäure. F. 230° nach vorheriger Schwärzung, ll. in A., Eg. u. h. W. Rotbraun l. in Alkali; die Lsg. wird an der Luft blaugrün und schließlich rötlich. — *Triacetylverb.*, $C_{16}H_{13}O_7NS$. Weiße Blättchen aus Eg., F. 222°, zll. in h. Eg., wl. in A. — *2-Chlor-4-naphthsultamchinon*, $C_{10}H_4O_3NClS$ (VII.). Aus Dichlornaphthsultam durch Oxydation mit h. Salpetersäure (D. 1,32). Gelbe Blättchen aus Eg., F. 217—218°, ll. in h. Eg., zwl. in k. A. Braunrot l. in Alkali. — *Anilidoverb.*, $C_{16}H_9O_3N_2ClS$. Aus vorstehender Verb. mit Anilin in h. Eg. Dunkelviolette, metallisch glänzende Nadeln oder Blättchen aus Eg., F. 265° unter Zers. Entsteht auch aus dem Dianilid des Trichlordihydronaphthsultams durch Anilinspaltung (l. c.). — *2-Chlor-4-oxynaphthsultam* (*2-Chlor-4-naphthsultamhydrochinon*), $C_{10}H_6O_3NClS$ (XVII.). Aus Chlornaphthsultamchinon mit Zinnchlorür in h. Eg. Gelbliche Nadeln. Bei 230° Schwärzung, dann Sintern. F. ca. 250° unter Zers., ll. in h. A. u. Eg., ll. in Bzl. Orangegelb l. in Natronlauge und Soda. Die Lsgg. oxydieren sich rasch an der Luft. — *Acetylverb.* Weiße Nadeln aus Eg., F. 186°, ll. in Eg., zwl. in A. — *2,3-Dichlor-4-naphthsultamchinon*, $C_{10}H_3O_3NCl_2S$ (VI.). Aus 2,3,4-Trichlornaphthsultam mit Eg. und Salpetersäure (D. 1,4). Aus Tetrachlorketotetrahydronaphthsultam (s. unten) durch Reduktion und darauffolgende Oxydation. Weniger gut aus Naphthsultamchinon durch Chlorierung. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 216—217° unter schwacher Bräunung, ll. in h. Eg., weniger in A. Liefert mit Alkali Chloroxynaphthsultamchinon. — *2,3-Dichlor-2-oxynaphthsultam* (*2,3-Dichlor-4-naphthsultamhydrochinon*, $C_{10}H_5O_3NCl_2S$ (XVIII.). Aus Dichlornaphthsultamchinon mit Zinnchlorür in sd. Eg. Aus Tetrachlorketotetrahydronaphthsultam durch Reduktion. Fast weiße Nadeln aus Eg. Färbt sich über 220° dunkel. F. 254° unter Zers., wl. in k. A. u. Eg. — Na-Salz. Gelbe Krystalle. — *Diacetylverb.*, $C_{14}H_9O_5NCl_2S$. Weiße Nadeln aus A. oder Eg., F. 205—206°. — *2-Chlor-3-oxy-4-naphthsultamchinon*, $C_{10}H_4O_4NClS$ (IX.). Aus Dichlornaphthsultamchinon mit Alkali. Aus Pentachlortetrahydronaphthsultam

it Natriumacetat u. h. Eg. Gelbe Nadeln aus Eg., Prismen aus Xylol, zll. in Eg., eniger in Bzl. In W. und A. tiefrot l.; bei Zusatz von HCl unverändert wieder efällt. — *2-Chlor-3,4-dioxynaphthsultam*, $C_{10}H_6O_4NClS$ (XIX.). Aus 2-Chlor-3-oxy-aphthsultamchinon durch Reduktion mit Zinnchlorür in sd. Eg. Gelbliche Nadeln us Eg., F. 256° unter vorhergehender Schwärzung und Zers., zll. in Eg., ll. in A., l. in Bzl. und Chlf. Gelbrot l. in Sodalsg.; die Lsg. wird an der Luft dunkel-iolett. Gelbrot l. in Alkali; die Lsg. wird über Grünviolett u. Hellrot fast farblos. - *Diacetylverb.*, $C_{14}H_{10}O_6NClS$. Weiße Nädelchen aus Eg., F. 285° unter Zers. und orheriger Dunkelfärbung. Gelb l. in verd. Alkali; die Lsg. wird bald schmutzig-iolett und schließlich rötlich.

2,3-Tetrachlor-4-ketotetrahydronaphthsultam, $C_{10}H_3O_3NCl_4S, H_2O$ (VIII.). Aus minonaphthsultam und Chlor in Eg. Aus Naphthsultamchinon oder 2,3-Dichlor aphthsultamchinon durch Chlorierung. Farblose Blättchen oder Tafeln mit 1 Mol. I_2O aus Eg., F. 175°, zll. in A. u. Eg., ll. in Bzl., l. in k. wss.-alkoh. Alkali unter . einer S., wahrscheinlich unter Ringsprengung. — *2-Dichlor-3,4-diketotetrahydro-aphthsultam*, $C_{10}H_3O_4NCl_2S, 2H_2O$ (X.). Aus Chloroxynaphthsultamchinon u. Chlor n Chlf. oder Eg. Weiße Kryställchen mit $2H_2O$ aus Eg. mit konz. Salzsäure. Gelb-che Tafeln aus Toluol, F. 195—196° unter Zers., ll. in Eg. u. A., wl. in Bzl. u. hlf. Gelblich l. in Alkali und Soda unter B. einer S., die wahrscheinlich unter ingsprengung und Neubildung eines Fünfringes entsteht.

Naphthsultam-3,4-phenazin, $C_{16}H_9O_2N_3S$ (XIII.). Aus Oxynaphthsultamchinon nd o-Phenylendiamin in sd. A. Dunkelrote Nadeln aus Eg. F. über 260° unter ers., zll. in Eg., zwl. in A. und Na-Salz. Orangegelb, ll. in W. — Hydrochlorid. räunlichgelbe Nadeln. Wird von W. und A. zers. — *Acetylverb.* Gelblichweiße adeln aus Eg., F. ca. 270°. — *2-Dichlordihydronaphthsultam-3,4-phenazin*, $C_{16}H_7$ $_2N_3Cl_2S$ (XI.). Aus Dichlordiketotetrahydronaphthsultam u. o-Phenylendiamin in . Eg. Schwach rötliche Nadeln aus Nitrobenzol, F. 265—266° unter Zers., wl. in en gebräuchlichen Lösungsmitteln. Rötlichgelb l. in Alkali; beim Ansäuern braun-ioletter Nd. Grünlich l. in konz. H_2SO_4. — *2-Chlornaphthsultam-3,4-phenazin*, $_{16}H_8O_2N_3ClS$ (XII.). Aus vorstehender Verb. mit Zinnchlorür in Eg. Aus Dichlor-aphthsultamchinon oder Chloroxynaphthsultamchinon u. o-Phenylendiamin in h. A. otbraune, bronzeglänzende Nädelchen. Zers. sich über 290°, wl. in den gebräuch-chen Lösungsmitteln. Rotbraun l. in Alkali, tiefgrün in konz. H_2SO_4, beim Ver-ünnen fällt das Sulfat. — Hydrochlorid. Gelb. Wird von W. zers. — Sulfat. elbrot. Wird von W. zers. Liefert beim Erhitzen mit Eg. und Salpetersäure). 1,4) *2-Ketodihydronaphthsultam-3,4-phenazin*, $C_{16}H_7O_3N_3S$ (XIV.). Gelbrote lättchen oder Nädelchen aus Eg. F. über 280° unter Zers., wl. in Eg., swl. in A., ichter bei Zusatz von Salpetersäure. Gelbrot l. in konz. H_2SO_4. Gelblich l. in lkali; bei Zusatz von konz. Salzsäure schmutzigweißer Nd., der sich in viel Salz-äure rot löst. Liefert beim Erhitzen mit Zinnchlorür u. Eg. *2-Oxynaphthsultam-,4-phenazin*, $C_{16}H_9O_3N_3S$ (XV.). Schmutzigrüne Täfelchen aus Eg. F. über 270° nter Zers., wl. in A., leichter in Eg. Tief gelbgrün l. in Alkali. Tief grün l. in onz. H_2SO_4, beim Verdünnen Nd. von Sulfat. — Hydrochlorid. Dunkelrot. Ziem-ch beständig gegen k. W. — Sulfat. Rot. Wird durch W. zers. — *Diacetylverb.*, $_{20}H_{13}O_5N_3S$. Gelbliche Nadeln aus Eg., F. 245—246° nach vorhergehendem Sin-ern, zll. in Eg., schwerer in A. (Liebigs Ann. **412**. 78—111. 26/9. [24/3.] Mar-urg. Chem. Inst.) Posner.

Otto Fischer, *Untersuchungen über einige Dioxynaphthaline.* Vf. hat von den och wenig untersuchten Dioxynaphthalinen eine Reihe von Derivaten darstellen assen.

I. *Beiträge zur Kenntnis des 1,6-Dioxynaphthalins.* (Mitbearbeitet von **Con-**

stanze Bauer.) *1,6-Dioxynaphthalin.* Farblose Prismen aus Bzl., F. 137—138°. — *Dibenzoyl-1,6-dioxynaphthalin*, $C_{24}H_{16}O_4$. Farblose, schief abgeschnittene Säulen aus Bzl. + PAe., F. 103—104°. — *1,6-Dimethoxynaphthalin*, $C_{12}H_{12}O_2$. Mit Methylsulfat. Farblose Nadelbüschel aus PAe., F. 60—61°. Unzers. flüchtig. — *1,6-Diäthoxynaphthalin*, $C_{14}H_{16}O_2$. Mit Äthylsulfat. Farblose Nadeln aus Lg., F. 83°. 1,6-Dioxynaphthalin liefert mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure nebeneinander folgende beiden Verbb., die mit k. 90%ig. A. getrennt werden: *2-Nitroso-1,6-dioxynaphthalin*, $C_{10}H_7O_3N$. Rote, bronzeglänzende Blättchen oder Nadeln aus Pyridin und W., swl. in W., wl. in A., Bzl., Ä. Braungelb l. in Pyridin. Färbt sich gegen 180° dunkel, über 200° fast schwarz; bei ca. 230° vollständige Zers. Rotgelb l. in NH_3, Alkalien, Soda u. Jodalkalien. — Zn-Salz. Orangerote, wl. Flocken. — *4-Nitroso-1,6-dioxynaphthalin*, $C_{10}H_7O_3N$. Hellgelbe Nadeln aus verd. A., ll. in A., zll. in h. W. Schwärzt sich über 200°; gegen 220° völlige Zers. — *Diacetyl-2-nitroso-1,6-dioxynaphthalin*, $C_{14}H_{11}O_5N$. Hellgelbe Prismen aus W., Zers. bei ca. 154°, zll. in h. A. und Bzl. — *2-Amino-1,6-dioxynaphthalin.* Aus der entsprechenden Nitrosoverb. mit Zinnchlorür und Salzsäure. Die freie Base ist sehr unbeständig. — $C_{10}H_9O_2N$,HCl. Fast farblose Nadeln aus verd. Salzsäure, ll. in W. — *Triacetyl-2-amino-1,6-dioxynaphthalin*, $C_{16}H_{15}O_5N$. Nadeln aus Lg. oder verd. A., F. 150°. — *Diacetyl-4-nitroso-1,6-dioxynaphthalin*, $C_{14}H_{11}O_5N$. Fast farblose Nadeln aus W., Zers. ca. 156°. — *4-Amino-1,6-dioxynaphthalin.* Aus der betreffenden Nitrosoverb. mit Zinnchlorür und Salzsäure. Die freie Base ist sehr unbeständig. — Zinnchloriddoppelsalz. Farblose, derbe Krystalle. — *6-Oxy-1,4-naphthochinon*, $C_{10}H_6O_3$. Aus dem Zinnchloriddoppelsalz vorstehender Verb. mit k., sehr verd. Eisenchloridlsg. Rötlichgelbe Büschel oder Warzen aus Bzl. + A. Goldgelbe Nadeln aus W., F. 170° unter Zers., ll. in Ä., A., Aceton, wl. in Bzl. u. Lg. Scheidet beim Kochen mit starker Salzsäure braungrüne Flocken ab. — *1,4,6-Trioxynaphthalin*, $C_{10}H_8O_3$. Aus vorstehender Verb. mit Zinnchlorür u. HCl-haltigem W. Farblose Nadelsternchen aus Ä. und PAe. Färbt sich rasch grau bis rot. F. 138—140° zu einem rötlichen Öl. Wird durch $FeCl_3$ wieder zum Oxychinon oxydiert. — *Triacetyl-1,4,6-trioxynaphthalin*, $C_{16}H_{14}O_6$. Farblose Nadelsternchen aus verd. A., F. 94—95°, ll. in A. und Eg., zll. in h. W. Wird durch verd. NaOH schon in der Kälte verseift. Entsteht auch aus 6-Oxy-1,4-naphthochinon mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub. — *4-Benzolazo-1,6-dioxynaphthalin*, $C_{16}H_{12}O_2N_2$. Aus 1,6-Dioxynaphthalin und Benzoldiazoniumchlorid in saurer Lsg. Rote, bläulich schimmernde Nadeln aus 80%ig. A. Fuchsinfarben l. in Alkalien rotviolett in konz. H_2SO_4. Färbt orangerot F. ca. 230° unter Zers. Die braunrote Lsg. in A. wird durch HCl blauviolett. — Hydrochlorid. Cantharidenglänzende Nadeln aus A. + HCl. Wird von W., A. und Ä. zerlegt. Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure das vorher beschriebene 4-Amino-1,6-dioxynaphthalin. — *Bisazobenzol-1,6-dioxynaphthalin*, $C_{22}H_{16}O_2N_4$. Aus 1,6-Dioxynaphthalin u. Benzoldiazoniumchlorid in Pyridin. Grünmetallisch glänzende Nadelbüschel oder Wärzchen aus Pyridin, zwl. in A. Die tiefbraunrote Lsg. wird durch HCl grün gefärbt, zwl. in k. verd. Alkalien mit stumpfviolettroter Farbe, swl. in NH_3 und Soda. Schmutzigblau l. in konz. H_2SO_4. — *Trisazobenzol-1,6-dioxynaphthalin*, $C_{28}H_{20}O_2N_6$. Aus 1,6-Dioxynaphthalin und Benzoldiazoniumchlorid in stark alkal. Lsg. Metallglänzende Nadeln oder Prismen aus Essigester, unl. in NH_3 und Soda, wl. in k. verd. Alkalien mit in durchfallendem Licht violetter, in auffallendem Licht grünlichblauer Farbe. Auch die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist dichroitisch, blau und rot. Mit h. A. und konz. HCl schwach grünlichbraune Lösung.

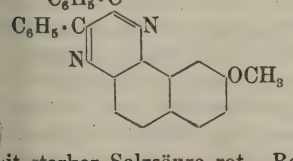
II. *Beiträge zur Kenntnis des 1,5-Dioxynaphthalins.* (Mitbearbeitet von **Constanze Bauer.**) *1,5-Dioxynaphthalin.* Reindarst. Fast farblose Nadeln, F. 258°. An der Luft gegen Alkali u. Alkalicarbonat sehr empfindlich. — *1,5-Dichloracetyl-*

oxynaphthalin, $C_{14}H_{10}O_4Cl_2$. Mit Chloracetylchlorid und k. verd. NaOH. Weiße adeln aus Lg. — *Dibenzoyl-1,5-dioxynaphthalin*, $C_{24}H_{16}O_4$. Mit Benzoylchlorid id Pyridin. Farblose Nadeln aus Pyridin, F. 235°, unl. in k. NaOH, wl. in A., ., Lg., zll. in Eg. — *1,5-Dimethoxynaphthalin*, $C_{12}H_{12}O_2$. Krystalle aus verd. A., . 181—182°, gelb l. in konz. H_2SO_4. — *1,5-Diäthaxynaphthalin*, $C_{14}H_{16}O_2$. Mit iäthylsulfat. Farblose Blättchen aus verd. A., F. 130°, ll. in Bzl., A., Ä., Lg., vl. in W. — *Monobrom-1,5-dimethoxynaphthalin*, $C_{12}H_{11}O_2Br$. Aus Dimethoxyphthalin in Bzl. mit Brom. Farblose Blättchen aus verd. A., F. 115°, ll. in A., zl., Lg. — *5-Methoxy-1-naphthol.* Aus 1,5-Dioxynaphthalin mit Dimethylsulfat id Alkali. Farblose Nadeln aus Lg., W. oder verd. Eg., F. 140°. — *5-Methoxyacetylnaphthol*, $C_{13}H_{12}O_3$. Farblose Krystalle aus verd. A., F. 68°, ll. in den eisten Lösungmitteln, swl. in W. — *5-Methoxy-1-chloracetylnaphthol*, $C_{13}H_{11}O_3Cl$. arblose Nadeln aus sehr verd. A., F. 85°, ll. in Eg., Bzl., wl. in Lg. — *5-Methoxy-1-benzoylnaphthol*, $C_{18}H_{14}O_3$. Silberglänzende Nadeln aus verd. A. oder verd. yridin, F. 102°, ll. in A., Bzl., wl. in W. — *5-Methoxy-2-nitroso-1-naphthol* (*5-Methoxy-1,2-naphthochinonoxim*), $C_{11}H_9O_3N$. Aus 5-Methoxy-1-naphthol mit Natriumnitrit id Essigsäure. Dunkelgelbe Nadeln aus Ä. + PAe., F. ca. 165° unter Zers. raungelb l. in Alkali, gelb in A., Ä., Eg., wl. in Lg. — *5-Methoxy-2-aminonaphthol*, $C_{11}H_{11}O_2N$. Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Phenylhydrin in sd., trockenem Bzl. Farblose Blättchen aus Bzl., F. 158° unter Zers. Die uchte Base färbt sich an der Luft grün. $FeCl_3$ färbt die Lsg. in Salzsäure rot id gibt rotbraunen Nd. — *5-Methoxy-1,2-naphthalindioxim*, $C_{11}H_{10}O_3N_2$. Entsteht eben seinem Anhydrid aus 5-Methoxy-2-nitroso-1-naphthol u. Hydroxylaminhydrolorid in sd., verd. Methylalkohol, l. in verd. Alkali. Goldgelbe Nadelsternchen ler Warzen aus Eg. Zers. sich bei 195°, zll. in A. und Ä. Dunkelviolett bis auschwarz in konz. H_2SO_4 l., beim Verdünnen mit W. rot, dann gelber Nd. Verufft beim Erhitzen. — *Anhydrid des 5-Methoxy-1,2-naphthalindioxims* (*5-Methoxy-2-naphthofurazan*), $C_{11}H_8O_2N_2$. Entsteht gleichzeitig mit vorstehender Verb., unl. verd. Alkali. Gelbliche Nadeln aus Eg. + W., F. 159°, ll. in Eg., A., wl. in g. und Äther. Gelbrot l. in konz. H_2SO_4. — *5-Methoxy-4-benzolazo-1-naphthol*, $_{17}H_{14}O_2N_2$. Aus 5-Methoxy-1-naphthol und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lsg. ote, grünschimmernde Nadeln aus verd. A., F. 155° unter Zers. Lachsfarben l. verd. NaOH, stahlblau in konz. H_2SO_4, gelbrot in A. — *Acetylverb.*, $C_{19}H_{16}O_3N_2$. elbbraune Warzen aus verd. A., F. 123°. — *5-Methoxy-2,4-bisbenzolazo-1-naphthol*, $_{23}H_{18}O_2N_4$. Aus 5-Methoxy-1-naphthol und Benzoldiazoniumchlorid in stark alkal. sg. Bronzefarbige Nadeln aus verd. Pyridin, F. 204° unter Zers., unl. in Alkali. iefrot l. in A., hellgrün in konz. H_2SO_4. — *2-Nitroso-1,5-dioxynaphthalin*, $C_{10}H_7O_3N$. us Dioxynaphthalin mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure. Rotbraune Nadeln is sehr verd. A. Zers. bei ca. 190°. Purpurrot l. in NaOH und Soda, braunrot A., violett in konz. H_2SO_4, ll. in A., Eg., zll. in Ä. und h. W. — *4-Benzolazo-5-dioxynaphthalin*, $C_{16}H_{12}O_2N_2$. Aus Dioxynaphthalin u. Benzoldiazoniumchlorid. ote Nadeln aus Eg. + W., F. 210° unter Zers., ll. in Pyridin u. Eg., zwl. in A. etztere Lsg. ist blutrot u. wird auf Zusatz von konz. Salzsäure erst violett, dann laugrün. Purpurrot l. in Alkalien, blaugrün in konz. H_2SO_4, beim Verdünnen iolett, dann rot. — *4-p-Nitrobenzolazo-1,5-dioxynaphthalin*, $C_{16}H_{11}O_4N_3$. Analog it p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid. Rote, grünglänzende Krystalle aus verd. Pyridin, . 250° unter Zers. Hellgrün l. in konz. H_2SO_4, beim Verdünnen braunrot. — *isbenzolazo-1,5-dioxynaphthalin*, $C_{22}H_{16}O_2N_4$. Aus 1,5-Dioxynaphthalin u. Benzoliazoniumchlorid in stark alkal. Lsg. Cantharidenglänzende Nadeln aus Pyridin, . über 250°, unl. in wss. Alkali, ll. in Pyridin mit tiefroter, wl. in A. mit rotrauner Farbe. Malachitgrün, l. in konz. H_2SO_4, beim Verdünnen rot. Tiefviolett, in alkoh. KOH.

III. *Über den Monomethyläther des 2,7-Dioxynaphthalins.* (Mitbearbeitet von **Fr. Hammerschmidt.**) *2-Oxy-7-methoxynaphthalin.* Aus 2,7-Dioxynaphthalin mit Methylsulfat und KOH. Silberglänzende Tafeln aus Lg. oder verd. A., F. 117°. — *2-Acetoxy-7-methoxynaphthalin*, $C_{13}H_{12}O_3$. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 130°. — *2-Benzoyloxy-7-methoxynaphthalin*, $C_{18}H_{14}O_3$. Weiße Blättchen, F. 140°. — *2-Chloracetoxy-7-methoxynaphthalin*, $C_{13}H_{11}O_3Cl$. Farblose Blättchen aus PAe., F. 106°. — *1-Nitroso-2-oxy-7-methoxynaphthalin* (*Methoxy-7-naphthochinonoxim-1,2*), $C_{11}H_9O_3N$. Aus 2-Oxy-7-methoxynaphthalin mit Natriumnitrit und Essigsäure. Hellrote oder bronzeglänzende Nadeln oder Blättchen aus Methylalkohol, F. 129°, ll. in A., Chlf. mit dunkelroter, in Aceton mit hellroter Farbe, zwl. in Bzl. und Ä. Gelbbraun l. in Alkali, dunkelgrün in konz. H_2SO_4, beim Verdünnen rot. Liefert beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Methylalkohol *7-Methoxy-1,2-naphthalindioxim*, $C_{11}H_{10}O_3N_2$. Gelbe Nadeln aus W. oder verd. A., F. 150°. — *7-Methoxy-1,2-naphthalindioximanhydrid*, $C_{11}H_8O_2N_2$. Entsteht gleichzeitig mit vorstehender Verb. Fast farblose Nadeln aus PAe., F. 129°. Färbt sich am Licht rötlich. Entsteht aus vorstehender Verb. beim Erhitzen der verd. alkal. Lsg. — *1-Amino-2-oxy-7-methoxynaphthalin*, $C_{11}H_{11}O_2N$. Aus 1-Nitroso-2-oxy-7-methoxynaphthalin und Phenylhydrazin in Bzl. + Lg. Weiße Blättchen aus Methylalkohol + PAe., F. 170°. Sehr empfindlich gegen Licht. Die alkal. hellgelbe Lsg. wird rasch dunkel, die Lsg. in Salzsäure wird rot u. gibt mit $FeCl_3$ einen dunkelroten Nd. — 1-Nitroso-2-oxy-7-methoxynaphthalin liefert mit konz. NH_3 bei 100° *1-Nitroso-2-amino-7-methoxynaphthalin*, $C_{11}H_{10}O_2N_2$. Gelbbraune Nadeln aus verd. Alkohol, F. 194°, ll. in A. und Chlf. mit gelbgrüner Farbe, zwl. in Ä., swl. in Lg. Violettrot l. in konz. H_2SO_4. Liefert mit verd. NaOH die 2-Oxyverb. zurück. — $C_{11}H_{10}O_2N_2$,HCl. Rote Prismen, F. 234°, ll. in W. und A. mit roter Farbe. Liefert mit Hydroxylaminhydrochlorid 7-Methoxy-1,2-naphthalindioxim. — *Pikrat*, $C_{17}H_{13}O_9N_5$. Rote Krystalle aus Bzl. und A., F. 207°. — *1-Nitroso-2-methylamino-7-methoxynaphthalin*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$. Aus 1-Nitroso-2-oxy-7-methoxynaphthalin beim Erwärmen mit Methylaminlsg. Grünliche Blättchen aus verd. A., F. 136°, ll. in A. und Chlf. mit grünlichgelber, zwl. in Ä. mit grüner Farbe. Rotbraun l. in Eg., rot in konz. H_2SO_4. — $C_{12}H_{12}O_2N_2$,HCl. Rotbraune Nadeln aus A., F. 144°. — *Nitrosamin*, $C_{12}H_{11}O_3N_3$. Fast farblose Nadeln aus verd. A., F. 158°. — *Pikrat*, $C_{18}H_{15}O_9N_5$. Hellrote Nadeln oder dunkelrote Prismen, F. 164°. — *1-Nitroso-2-äthylamino-7-methoxynaphthalin*, $C_{13}H_{14}O_2N_2$. Analog der Methylaminoverb. Hellbraune Prismen mit 1 Mol. H_2O aus verd. A., F. 60—72°. Dunkelgrüne, wasserfreie Krystalle aus Ä., F. 89°. Bräunlichgrün l. in A., Chlf., gelbgrün in Ä., Bzl., rot in konz. H_2SO_4. — $C_{13}H_{14}O_2N_2$, HCl. Rote Krystallsterne, F. 101°. — *Pikrat*, $C_{19}H_{17}O_9N_5$. Dunkelrote Nadeln aus Bzl. und A., F. 270°. — *7-Methoxy-1,2-methenylnaphthylendiamin* (*7-Methoxy-1,2-naphthimidazol*), $C_{12}H_{10}ON_2$. Aus 1-Nitroso-2-methylamino-7-methoxynaphthalin beim Erwärmen mit Eg. und Chlorzink. Warzen aus Ä. oder W., F. 224°. Farblos l. in SS., sll. in A., wl. in Bzl. und k. W. — $C_{12}H_{10}ON_2$.HCl. Nadeln aus konz. Salzsäure, F. 255°, ll. in W. — Chloroaurat. Hellgelber, krystallinischer Nd., F. 211°. — Chloroplatinat. Rotgelbes, krystallinisches Pulver, F. 270° unter Zers. — *Pikrat*, $C_{18}H_{13}O_8N_5$. Gelbe Krystalle, F. 238°. — *7-Oxy-1,2-methenylnaphthylendiamin* (*7-Oxy-1,2-naphthimidazol*), $C_{11}H_8ON_2$. Aus 7-Methoxy-1,2-naphthimidazol mit konz. Salzsäure bei 180°. Farblose Nadelsternchen aus Ä., F. 274°, ll. in Alkalien und A., wl. in Bzl. und Lg. Farblos l. in konz. H_2SO_4. — $C_{11}H_8ON_2$,HCl. Farblose Nadelbüschel aus verd. Salzsäure, ll. in W. — Nitrat, wl. in verd. HNO_3. — *1-Benzolazo-2-oxy-7-methoxynaphthalin*, $C_{17}H_{14}O_2N_2$. Aus 7-Methoxy-2-oxynaphthalin und Benzoldiazoniumchlorid. Rote Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 121°, uni. in Alkali. Violettrot löslich in konzentrierter H_2SO_4. — *1-p-Nitrobenzolazo-2-oxy-7-methoxynaphthalin*, $C_{17}H_{13}O_4N_3$. Analog mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid.

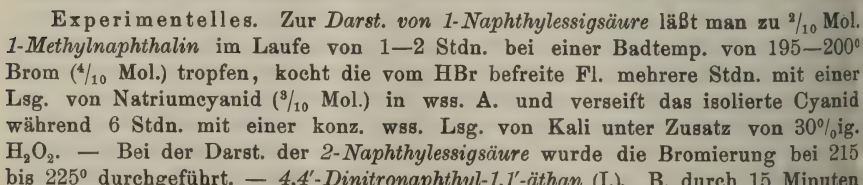
ote Nadeln aus verdünntem Pyridin, F. 238°, unlösl. in Alkali. Tiefrot lösl. in onz. H_2SO_4.

IV. *Über den Dimethyläther des 2,7-Dioxynaphthalins (2,7-Dimethoxynaphthalin).* (Mitbearbeitet von **Wilh. Kern.**) *2,7-Dimethoxynaphthalin.* Aus 2,7-Dioxynaphthalin mit Methylsulfat u. Alkali. Silberglänzende Tafeln aus A., F. 138°. Riecht ästartig. Unzers. flüchtig, sll. in Ä., Bzl., Chlf., h. A. und Eg., wl. in W. und PAe. Intensiv gelb, mit grüner Fluorescenz l. in konz. H_2SO_4. — *1-Nitro-2,7-dimethoxynaphthalin*, $C_{12}H_{11}O_4N$. Aus vorstehender Verb. mit Eg. u. HNO_3 (D. 1,4). Gelbe Prismen oder Tafeln aus Eg. oder A., F. 141°. Färbt sich am Licht grünlich, ll. in Chlf., wl. in A., Eg., swl. in W. Bräunlich l. in konz. H_2SO_4, beim Erwärmen grün, dann violett. Verpufft beim Erhitzen. — *1-Amino-2,7-dimethoxynaphthalin*, $C_{12}H_{13}O_2N$. Aus vorstehender Verb. mit Zinnchlorür und Salzsäure. Weiße Nadeln aus Bzl., Lg., F. 82—83°. Färbt sich am Licht violett, ll. in Ä., A., Eg., Chlf., wl. in Lg., swl. in W. — $C_{12}H_{13}O_2N,HCl$. Nadeln oder Blättchen aus A. + Ä., ll. in W. $FeCl_3$ gibt Blaufärbung. — *Pikrat*, $C_{18}H_{16}O_9N_4$. Gelbe Nadeln, F. 152°. — *1-Acetylamino-2,7-dimethoxynaphthalin*, $C_{14}H_{15}O_3N$. Weiße Blättchen aus A., F. 179—180°. Gelblich l. in konz. H_2SO_4, beim Erwärmen grün, dann violett. — *1-Benzoylamino-2,7-dimethoxynaphthalin*, $C_{19}H_{17}O_3N$. Nadeln aus Bzl., F. 182°, ll. in A., Eg., wl. in Bzl. Färbungen mit konz. H_2SO_4 ähnlich wie bei der Acetylverb. 1-Nitro-2,7-dimethoxynaphthalin liefert mit alkoh. Ammoniak bei 200° *1-Nitro-2-amino-7-methoxynaphthalin*, $C_{11}H_{10}O_3N_2$. Rötlichgelbe Nadeln aus W., F. 115—116°, ll. in A., Bzl., Eg., Chlf., Ä., wl. in h. W. Verpufft beim Erhitzen mit schwachem Knall. — Hydrobromid. Gelbe Blättchen, F. 159—160° unter geringer Zers. Wird durch W. zerlegt. — *Pikrat*, $C_{17}H_{13}O_{10}N_5$. Rote Nadeln aus Methylalkohol, F. 125°, ll. in Chlf., zwl. in Ä., A., Bzl., wl. in h. W. — *1-Nitro-2-acetamino-7-methoxynaphthalin*, $C_{13}H_{12}O_4N_2$. Gelbe Nadeln aus A., F. 149—150°. — *1-Nitro-2-benzoylamino-7-methoxynaphthalin*, $C_{18}H_{14}O_4N_2$. Gelbliche Nadeln aus Eg., F. 203—204°. — *1-Nitro-2-benzalamino-7-methoxynaphthalin*, $C_{18}H_{14}O_3N_2$. Aus dem Nitroaminomethoxynaphthalin und Benzaldehyd bei 100—140°. Rötliche Warzen aus Ä. + PAe., F. 126—127°, ll. in A., Bzl., Lg., zwl. in PAe. Gelb l. in konz. H_2SO_4, beim Erwärmen braun, dann violett. — *1-Nitro-2-salicylalamino-7-methoxynaphthalin*, $C_{18}H_{14}O_4N_2$. Aus Nitroaminomethoxynaphthalin und Salicylaldehyd in sd. A. Hellbraune Nadeln aus Lg. + PAe., F. 202°. — *1-Nitro-2-methylamino-7-methoxynaphthalin*, $C_{12}H_{12}O_3N_2$. Aus 1-Nitro-2,7-dimethoxynaphthalin mit alkoh. Methylamin bei 165°. Gelbrote Nadeln aus Lg., F. 149—150°. Dunkelgelb l. in Salzsäure, wird von W. wieder abgeschieden, ll. in A., Ä., wl. in Lg., swl. in W. — 1-Nitro-2,7-dimethoxynaphthalin liefert beim Kochen mit verd. HNO_3 nebeneinander folgende beiden Verbb.: *Trinitro-2,7-dimethoxynaphthalin*, $C_{12}H_9O_8N_3$. Hellgelbe Nädelchen aus Bzl. + Lg., F. 216°, unl. in Alkali. — *1-Nitro-2-methoxy-3,6-phthalsäure* ?), $C_9H_7O_7N$. Fast farblose Nädelchen aus Methylalkohol + Bzl. + PAe., F. 212°, ll. in Alkali, sll. in W. u. den meisten organischen Lösungsmitteln. — *1,2-Diamino-7-methoxynaphthalin.* Aus 1-Nitro-2-amino-7-methoxynaphthalin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure. Weiße Nadeln aus W., F. 188°. Verändert sich rasch unter Färbung. — $C_{11}H_{12}ON_2,2HCl$. Weiße Nadeln oder Büschel, F. 234—235° nach vorhergehendem Sintern von 200° an. — *7-Methoxy-1,2-diphenylnaphthochinoxalin*, $C_{22}H_{18}ON_2$, von nebenstehender Konstitution. Aus 1,2-Diamino-7-methoxynaphthalinhydrochlorid und Benzil in sd. A. Gelbliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 168°, wl. in A., zll. in Chlf., Bzl., Eg., swl. in W. Färbt sich mit starker Salzsäure rot. Rot l. in konz. H_2SO_4. — *7-Methoxy-1,2-naphthophen-*



anthrazin, $C_{25}H_{16}ON_2$. Aus 1,2-Diamino-7-methoxynaphthalinhydrochlorid u. Pher anthrenchinon in sd. A. Fast farblose Nädelchen aus Bzl., F. 271—272°, wl. i den meisten Lösungsmitteln. Rotviolett l. in konz. H_2SO_4. Färbt sich mit starke Salzsäure blutrot. Die grünlichgelbe, alkoh. Lsg. wird durch HCl rotgelb. — *1,8-Di nitro-2,7-dimethoxynaphthalin*, $C_{12}H_{10}O_6N_2$. Aus 2,7-Dimethoxynaphthalin in Eg. mi Salpetersäure (D. 1,52). Hellgelbe Prismen oder Nadeln aus Eg., F. 286°, wl. i k. Eg., A., Chlf., Ä., Bzl., ll. in Pyridin, swl. in W. Färbt sich am Licht grün Verpufft beim Erhitzen unter Knall und Feuererscheinung. — *1,8-Diamino-2,7-di methoxynaphthalin*. Aus vorstehender Dinitroverb. durch Reduktion mit Zinnchlorü und Salzsäure. Sehr unbeständige, farblose Nadeln oder Prismen, F. 115°, sll. i Ä., zwl. in PAe. — $C_{12}H_{14}O_2N_2,2HCl$. Prismen aus Salzsäure, ll. in W. Die Lsg färbt sich leicht rötlich und wird durch $FeCl_3$ schwarzbraun gefärbt. — Sulfat zwl. — $HgCl_2$-Doppelsalz, wl. in k. W., zll. unter Rotfärbung in h. W. — *1,8-Di nitro-2,7-diaminonaphthalin*, $C_{10}H_8O_4N_4$. Aus 1,8-Dinitro-2,7-dimethoxynaphthalin mit alkoh. Ammoniak bei 200°. Rote Prismen aus 50%ig. Essigsäure, F. 265 bi 266°, swl. in Ä., Bzl. und A., ll. in konz. Salzsäure und Eg., durch W. wieder ab geschieden. — *Pikrat*, $C_{22}H_{14}O_{18}N_{10}$. Gelbe Krystalle aus A., F. 180—181°. — *1,8-Dinitro-2,7-diacetyldiaminonaphthalin*, $C_{14}H_{22}O_6N_4$. Goldgelbe Blättchen aus Aceton + W., F. 278°, wl. in A., Bzl., Ä., Lg. — *1,8-Dinitro-2,7-dibenzoyldiamino naphthalin*, $C_{24}H_{16}O_6N_4$. Hellgelbe Nadelbüschel aus verd. Aceton, F. 205°. — *1,8-Dinitro-2,7-dimethylaminonaphthalin*, $C_{12}H_{12}O_4N_4$. Aus 1,8-Dinitro-2,7-dimeth oxynaphthalin mit alkoh. Methylamin bei 165°. Rote Nadeln aus A. oder Bzl. F. 274°, ll. in konz. Salzsäure, durch W. wieder gefällt, wl. in A., Ä., Chlf. Wird beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 erst braunrot, dann blutrot. (Journ. f. prakt. Ch [2] **94**. 1—48. 1/9. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

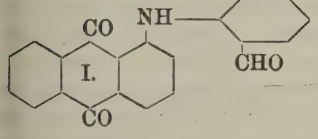
Fritz Mayer und **Trudi Oppenheimer**, *Über Naphthylessigsäuren*. Es ge lang, vom *1-* und *2-Methylnaphthalin* ausgehend, die *1-* und *2-Naphthylessigsäuren* über das Bromid und das Cyanid in einer Ausbeute von 43—50% (auf Methyl naphthalin berechnet) darzustellen. — *1-Methyl-4-nitronaphthalin* gibt mit *Oxalsäure ester* in Ggw. von Natriumäthylat *4,4'-Dinitronaphthyl-1,1'-äthan* (I.), während aus *1-Nitro-2-methylnaphthalin* bei dieser Einw. *1-Nitronaphthyl-2-brenztraubensäure* er halten wurde, die durch oxydierende Mittel in *1-Nitronaphthyl-2-essigsäure* übergeht.

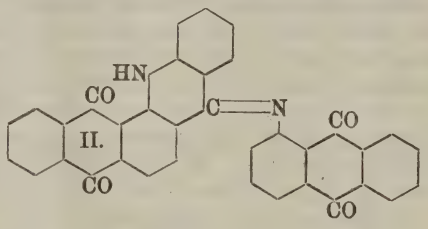


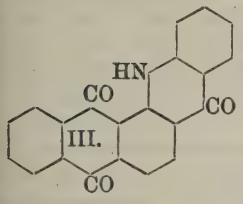
Experimentelles. Zur *Darst. von 1-Naphthylessigsäure* läßt man zu 2/10 Mol. *1-Methylnaphthalin* im Laufe von 1—2 Stdn. bei einer Badtemp. von 195—200° Brom (4/10 Mol.) tropfen, kocht die vom HBr befreite Fl. mehrere Stdn. mit einer Lsg. von Natriumcyanid (3/10 Mol.) in wss. A. und verseift das isolierte Cyanid während 6 Stdn. mit einer konz. wss. Lsg. von Kali unter Zusatz von 30%ig. H_2O_2. — Bei der Darst. der *2-Naphthylessigsäure* wurde die Bromierung bei 215 bis 225° durchgeführt. — *4,4'-Dinitronaphthyl-1,1'-äthan* (I.). B. durch 15 Minuten langes Kochen der mit Oxalsäurediäthylester versetzten Lsg. von Natriumäthylat mit *1-Methyl-4-nitronaphthalin* unter Rückfluß und Zusatz von W.; braungelbe bis rote Nadeln aus Chlorbenzol; F. 257° nach vorherigem Erweichen bei 247°. — *1-Nitronaphthyl-2-brenztraubensäure* (II.), durch analoge Behandlung von *2-Methyl-1-nitronaphthalin* erhalten, fast schwefelgelbe Krystalle aus Eg.; F. 206°; beginnende Zers. bei 197°; färbt sich mit Eisenchloridlsg. grün; bildet mit Alkali rotbraune

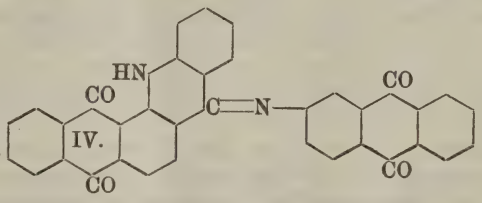
Lsgg. — *Methylester.* Braungelbe Krystalle vom F. 130°. — *1-Nitronaphthylessigsäure* (III.); B. durch allmählichen Zusatz von 30%ig. Wasserstoffsuperoxyd zu der Lsg. von Nitronaphthylbrenztraubensäure in 2%ig. Natronlauge; schwach gelb gefärbte Krystalle aus CH_3OH; F. 206—207° (unter Erweichen bei 198°). — *Methylester*; graue Krystalle vom F. 94—95°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2137—41. 23/9. [5/8.] Frankfurt a/M. Chem. Lab. d. Univ.) FÖRSTER.

Georg Kalischer und **Fritz Mayer**, *Über die Einwirkung von o-Chlorbenzaldehyd auf 1-Aminoanthrachinon.* Die Rk. zwischen *o-Chlorbenzaldehyd* u. *1-Aminoanthrachinon* in Ggw. von säurebindenden Mitteln und etwas Kupfer kann zu drei verschiedenen Prodd. führen; von den Versuchsbedingungen hängt es ab, welche der drei Verbb. als Hauptprod. auftritt. Erhitzt man 10 g 1-Aminoanthrachinon, 8 g o-Chlorbenzaldehyd, 20 g Naphthalin, 10 g geschm. K-Acetat und 0,4 g Kupferchlorür 8 Stdn. auf 225—230°, so bildet sich der blaugrüne *Farbstoff* $C_{42}H_{22}O_4N_2$, welcher von der Firma LEOPOLD CASSELLA & Co. im DRP. 280711; C. **1915**. I. 75 beschrieben worden ist, und dessen Konstitution noch der Aufklärung bedarf. Erhitzt man dagegen 2,23 g ($^1/_{100}$ Mol.) 1-Aminoanthrachinon mit 4,2 g ($^3/_{100}$ Mol.) o-Chlorbenzaldehyd, 1,59 g ($^3/_{200}$ Mol.) wasserfreier Soda, 13 g Nitrobenzol und 0,3 g Naturkupfer etwa $^1/_2$ Stde. auf 210—220°, so krystallisiert beim Erkalten *o-[Anthrachinonyl-1-amino]-benzaldehyd* (I.) aus. Dieser Aldehyd kann auch aus *o-Aminobenzaldehyd* und *1-Chloranthrachinon* unter ähnlichen Versuchsbedingungen



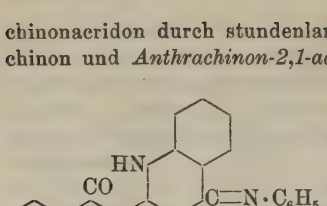






gewonnen werden. Er scheidet sich aus Nitrobenzol in roten Krystallen aus, F. 254°, in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe l. Bei der Reduktion mit Hydrosulfit und Alkali liefert der Aldehyd eine rotviolette Küpe, welche Baumwolle schwach blauviolett färbt. Erhitzt man endlich 4,46 g ($^2/_{100}$ Mol.) 1-Aminoanthrachinon, 2,40 g ($^1/_{100}$ Mol.) o-Chlorbenzaldehyd, 0,7 g ($^1/_{200}$ Mol.) wasserfreies Kaliumcarbonat, 13 g Nitrobenzol und 0,7 g Kupferpulver 3 Stdn. auf 210°, so scheidet sich beim Erkalten *[1-Anthrachinonylimino]-anthrachinon-2,1-acridon* (II.) aus. Zu dieser Verb. gelangt man auch, wenn man den oben beschriebenen o-Anthrachinonylaminobenzaldehyd mit 1-Aminoanthrachinon in Nitrobenzol bei Ggw. von etwas Quecksilbersulfat kocht. Die Verb. krystallisiert aus Chlorbenzol in schwarzvioletten Nadeln, die sich in H_2SO_4 mit violetter Farbe lösen. Die Küpe ist dunkelgrün und färbt violett. Erhitzt man die Verb. für sich, bis Zers. eintritt, so bildet sich ein rotes Sublimat von 1-Aminoanthrachinon, während im Rückstand der oben erwähnte Farbstoff des DRP. 280711 verbleibt. Zers. man das Anthrachinonyliminoanthra-

chinonacridon durch stundenlanges Kochen mit Eg.-HCl, so treten 1-Aminoanthr
chinon und *Anthrachinon-2,1-acridon* (III.) als Spaltungsstücke auf.



Gelegentlich der Unters. haben die Vff. no
die folgenden Verbb. dargestellt: [*2-Anthrachin
nylimino*]-[*anthrachinon-2,1-acridon*] (IV.). B. a
Anthrachinonylaminobenzaldehyd (I.) u. 2-Amin
anthrachinon durch Erhitzen in sd. Nitrobenz
mit $HgSO_4$. Die Verb. löst sich in H_2SO_4 m
rotvioletter Farbe. — [*Phenylimino*]-[*anthrachino
2,1-acridon*] (V.). Diese Verb. entsteht analog d
vorstehenden aus Anthrachinonylaminobenzald
hyd durch Erhitzen mit Anilin und $HgSO_4$ in Nitrobenzol. Sie kann auch a
Anthrachinon-2,1-acridon (III.) durch folgeweise Behandlung mit PCl_5 und m
Anilin erhalten werden. Endlich entsteht sie auch, wenn man *o-Aminobenzylide
anilin* mit *1-Chloranthrachinon* und etwas Kupferpulver in Nitrobenzol erhitzt. S
scheidet sich aus Nitrobenzol in kupferglänzenden Krystallen aus. Die Küpe i
rotviolett und färbt Baumwolle blau. Beim Kochen mit Eg.-HCl wird die Vsr
wieder unter B. von Anthrachinon-2,1-acridon zerlegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 4
1994—2000. 23/9. [14/7.] Mainkur. Lab. der Firma Leopold Cassella & Co. u
Frankfurt a/M. Univ.-Lab.) Prager.

Paul Horrmann, *Über die Konstitution der Pikrotinsäure, $C_{15}H_{18}O_4$. I. Abb
der Säure $C_{15}H_{18}O_4$ zu dem Aldehyd $C_{12}H_{12}O_3$.* Im Gegensatz zu Angelico (Gaz
chim. ital. **42**. II. 540. 545; C. **1913**. I. 533) nimmt Vf. an, daß in der Pikr
tinsäure, $C_{15}H_{18}O_4$, nur 2 Substituenten am Benzolkern haften und einer dies
Reste aus einer Kette von vier Kohlenstoffatomen besteht, während der andere d
Methylgruppe ist. Zur Entscheidung der Frage wurde die S. einem allmähliche
Abbau unterworfen. Es wurde hierbei das Amid $C_{14}H_{17}O_2 \cdot CONH_2$ erhalten, d
nach Hofmann in das Amin $C_{14}H_{17}O_2 \cdot NH_2$ übergeführt wurde. Durch trocke
Dest. der aus dem Amin dargestellten quaternären Ammoniumbase wurde d
tertiäre Base $C_{14}H_{17}O_2 \cdot N(CH_3)_2$ und ein neutraler Körper der Formel $C_{14}H_{16}$
erhalten. Der letztere Körper wurde der Einw. von Ozon unterworfen; bei d
Spaltung des erhaltenen Ozonids zerfiel etwa die Hälfte in die carbonylhaltig
Verb. $C_{12}H_{12}O_3$ und *Essigsäure*, während der andere Teil in Form eines Körpe
vom F. 67° isoliert wurde, der bei 182—183° unter 13 mm siedet; die Unters. d
letzteren steht noch aus. Der Körper $C_{12}H_{12}O_3$ wurde mittels Oxydation dur
ammoniakalische Silberlsg. zu der einbasischen S. $C_{12}H_{12}O_4$, als Aldehyd erkann
Es ergibt sich somit für den ersten Teil des Spaltprod. $C_{14}H_{16}O_2$ aus der Zerlegun
in den Aldehyd $C_{12}H_{12}O_3$ und Essigsäure, wenn man den Rest $C_{11}H_{11}O_2$ als R b
zeichnet, die Konstitution $R \cdot CH:CH \cdot CH_3$ und für die S. $C_{15}H_{18}O_4 = R \cdot C_3H$
COOH. Die S. $C_{15}H_{18}O_4$ ist danach als eine durch den Rest $C_{11}H_{11}O_2$ *substituier
Buttersäure* aufzufassen.

Experimentelles. Eine Best. des aktiven Wasserstoffs in der S. $C_{15}H_{18}$
ergab, daß von den Sauerstoffatomen der S. 2 in Form der Carboxyl-, 2 in For
einer Lactongruppe vorliegen. — *Säureamid, $C_{14}H_{17}O_2 \cdot CONH_2$*, B. durch 1-std
Erhitzen von *Pikrotinsäure* $C_{15}H_{18}O_4$, mit Phosphorpentachlorid auf 60—65°, A
destillieren des Phosphoroxychlorids im Vakuum und Einleiten von Ammoniak
die benzolische Lsg. des Rückstandes; Nadeln vom F. 138° aus W.; sll. in Chl
CH_3OH und Aceton; l. in A. und Eg.; wl. in Bzl., Toluol, Essigester und W. -
Nitril, $C_{14}H_{17}O_2 \cdot CN$; erhalten aus der benzolischen Mutterlauge des Säureamid
derbe Krystalle vom F. 80° aus A.; $Kp._{12}$ 223°. — *Amin, $C_{14}H_{17}O_2 \cdot NH_2$*; B. a
dem Amid mit möglichst konz. Natriumhypochloritlsg.; zähe, farblose Fl. vo

Kp.$_{10}$ 200,5°; *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{19}O_2N, HCl + H_2O$, derbe Rhomboeder; *Chloroplatinat*, $(C_{14}H_{19}O_2N)_2H_2PtCl_6$, derbe Prismen vom Zersetzungspunkt 229°; *Pikrat*, $C_{20}H_{22}O_9N_4 + H_2O$; Nadeln oder Prismen vom F. 198° aus A.

Quaternäres Ammoniumjodid, $C_{14}H_{17}O_2 \cdot N(CH_3)_3J$. B. durch Einw. von Jodmethyl und methylalkoh. Kalilauge auf das Hydrochlorid der Base $C_{14}H_{17}O_2 \cdot NH_2$ in Methylalkohol; derbe Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser, die an der Luft verwittern; F. 149°; sll. in A., CH_3OH, Aceton, Chlf.; wl. in Essigester und Bzl. — *Perchlorat der quaternären Base*, $C_{17}H_{26}O_6NCl$; B. aus dem Jodid in wss. Lsg. mit 20%ig. Überchlorsäurelsg. — Die aus dem Jodid mit Silberoxydschlamm dargestellte quaternäre Ammoniumbase $C_{14}H_{17}O_2 \cdot N(CH_3)_3OH$ zerfällt durch Dest. bei 170—200° und 11 mm in die *tertiäre Base* $C_{14}H_{17}O_2 \cdot N(CH_3)_2$ und die *ungesättigte Verb.* $C_{14}H_{16}O_2$, dicke, farblose Fl. vom Kp.$_{13}$ 172—183°, die beim Stehen Krystalle abscheidet. — *Tertiäre Base*, $C_{14}H_{17}O_2 \cdot N(CH_3)_2$, farblose, zähe Fl. vom Kp.$_{10}$ 196°. Chloroplatinat, $(C_{16}H_{23}O_2N)_2 \cdot H_2PtCl_6$; orangefarbene Nadeln aus W.; l. in h. W.; swl. in A.; F. 223° unter Zers. Chlorogoldsalz, $(C_{16}H_{23}O_2N)HAuCl_4$; federförmige Nadeln aus 15%ig. HCl; derbe Prismen aus A.; F. 160°; ll. in h. A.

Aus der *ungesättigten Verb.* $C_{14}H_{16}O_2$ werden, in Essigester gel., bei Behandlung mit 12%ig. Ozon eine *Verb. vom F. 67°* und Kp.$_{13}$ 182—183°, die aus A. in derben Nadeln krystallisiert, der *Aldehyd* $C_{13}H_{12}O_3$ und *Essigsäure* erhalten. — *Aldehyd*, $C_{12}H_{12}O_3$; dünne Blättchen aus A.; beginnt bei 14 mm und 140° in derben Tafeln zu sublimieren; sd. bei 14 mm und 195° unzers.; färbt sich an der Luft gelb; mit Wasserdampf flüchtig; reduziert ammoniakalische Silberlsg. — *Semicarbazon.* Feine Nadeln aus W.; F. 256° unter Zers.; l. in A., Aceton, Eg.; wl. in Essigester. — *Phenylhydrazon.* Prachtvolle, gelbliche Nadeln vom F. 236° aus A.; l. in Essigester, A., CH_3OH, Bzl., Essigsäure und Chlf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2107—16. 23/9. [11/8.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Luftensteiner, *Neueres über die Konstitution des Tannins.* Zusammenfassende Besprechung der neueren Forschungsergebnisse. (Pharm. Post **49**. 457—62. 3/6.) FÖRSTER.

Thémistocle Jona, *Über die Synthese eines chlorophyllartigen Pigments von Albert und Alexandra Mary.* Vf. führt aus, daß die in der genannten Arbeit (Moniteur scient. [5] **5**. 121; C. **1916**. I. 1031) mitgeteilten Verss., sowie die aus ihnen gezogenen Folgerungen jeder Grundlage entbehren. (Moniteur scient. [5] **6**. I. 149 bis 150. Juli. Pavia. Inst. f. pharmazeut. u. toxikolog. Chem. d. Univ.) POSNER.

Peter Rona und **Arvo Ylppö**, *Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Sauerstoffdissoziationskurve des Hämoglobins.* Es wird gezeigt, daß die prozentuelle Sauerstoffsättigung des *Hämoglobins* in auffallender Weise von der [H'] abhängt, u. zwar so, daß die prozentuelle O-Sättigung bei steigender Acidität immer kleiner wird, bezw. die Dissoziationskurve des Hämoglobins einen immer niedrigeren Verlauf nimmt, je größer die Wasserstoffionenkonzentration ist. — Die Herabsetzung der prozentuellen O-Sättigung des Hämoglobins geht aber nur bis zu einer bestimmten Acidität (p_H = ca. 6,0). Von da an beginnt das Hämoglobin bei steigender [H'] wieder mehr O aufzunehmen, d. h. die prozentuelle O-Sättigung des Hämoglobins fängt an, wieder größer zu werden. Als wahrscheinlichste Ursache dieses eigentümlichen Verhaltens des Hämoglobins bei verschiedener [H'] wird die Entstehung u. späteres Auflösen von Molekülaggregaten im Sinne von BARCROFT und HILL angenommen. (Biochem. Ztschr. **76**. 187—217. 9/9. [28/4.] Berlin. Biochem. Lab. d. städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

Treat B. Johnson, *Polypeptidhydantoine.* (Untersuchungen über Hydantoine. Teil XXXVI.) Unter *Polypeptidhydantoinen* versteht Vf. eine neue Art von Hy-

dantoinen, die durch Kupplung zweier α-Aminosäuren zu einer ringförmigen Harnstoffverb. derart entstehen, daß sie bei der Hydrolyse in CO_2 und α-Aminosäure zerfallen. Z. B. geben Glykokoll und Alanin, bezw. die beiden isomeren Dipeptide Glycylalanin und Alanylglycin die beiden Hydantoine:

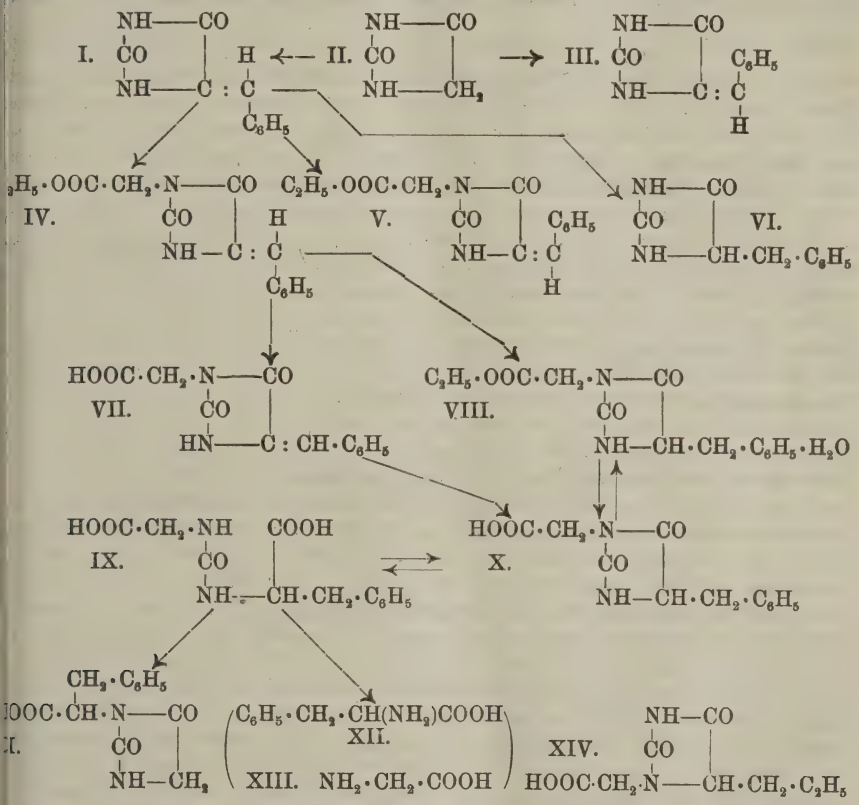
$$\underset{\text{CO}}{\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}} \quad \text{und:} \quad \underset{\text{CO}}{\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONCH}_2\text{COOH}},$$

die beide bei der Hydrolyse in $CO_2 + NH_2\cdot CH_2COOH + NH_2CH(CH_3)COOH$ zerfallen. Als Verff. zur Darst. solcher Hydantoine, die augenscheinlich allgemeiner Anwendbarkeit fähig sind, können die beiden Verff. von Wheeler u. Hoffman (Amer. Chem. Journ. **45**. 368; C. **1911**. I. 1857) dienen. Über die B. von CO_2 bei der Hydrolyse gewisser Eiweißstoffe vgl. Lippich (Ztschr. f. physiol. Ch. **90**. 441; C. **1914**. I. 2112). (Chem. News **113**. 127—28. 17/3. Sheffield. Yale Univ.) Rühle.

Treat B. Johnson und **Joseph S. Bates**, *Untersuchungen über Hydantoine.* Teil XXXVII. *Synthese des Polypeptidhydantoins. — Phenylalanylglycinhydantoine.* (Teil XXXVI. vgl. vorst. Ref.) Ein *Polypeptidhydantoin* stellt ein cyclisches Derivat eines Polypeptids dar, welches einen Hydantoinring enthält, der entstanden ist durch Verb. zweier N-Atome des Peptids mit CO in Form eines Harnstoffs, u. in welchem die charakteristische Gruppe des Polypeptids erhalten ist. Ein Polypeptidhydantoin stellt demnach eine cyclische Kombination dar, die keine nichtsubstituierte Diacidamidgruppe, —CO·NH·CO—, enthält, und daher bei der Hydrolyse nicht unter NH_3-Abspaltung zerfallen kann. Bei den höheren Polypeptiden ist die B. cyclischer Kombination ziemlich leicht denkbar; so wäre theoretisch aus Tripeptidphenylalanylglycin die B. zweier isomerer Hydantoine denkbar. Die Synthese des *Phenylalanylglycinhydantoins* (X.) geht vom *4-Benzalhydantoin* (I.) aus. Die cis-Modifikation (Johnson, Bates, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 383; C. **1915**. I. 1258) ist zur Unters. verwendet. Das Na-Salz bildet mit Äthylchloracetat in der Hauptsache den Ester (IV.). Das ungesättigte Hydantoin (IV.) läßt sich leicht zu *Äthyl-4-benzylhydantoin-1-acetat* (VIII.) reduzieren. Die Hydrolyse des ungesättigten Hydantoins (IV.) mit HBr führt zur ungesättigten S. (VII.); dieselbe führt durch Reduktion zur *4-Benzylhydantoin-1-essigsäure* (*Phenylalanylglycinhydantoin*) (X.); mit A. resultiert leicht der Ester (VIII.), der leicht zur S. zurückhydrolysiert wird; der gleiche Ester resultiert aus dem 4-Benzylhydantoin (VI.) mit Äthylchloracetat. Der Hydantoinring des Polypeptidhydantoins (X.) wird leicht mit KOH aufgespalten unter B. des Dikaliumsalzes der S. (XI.); die S. wird durch Erwärmen, sowie durch Behandeln mit HCl wieder zu dem Polypeptidhydantoin (X.) zurückgebildet. Es wird nicht das isomere Polypeptidhydantoin (XI.) gebildet. Beim Erhitzen auf 140° tritt vollständige Hydrolyse des Polypeptidhydantoins (X.) ein unter B. von *Phenylalanin* (XII.), *Glykokoll* (XIII.) u. CO_2. Die B. von NH_4Cl ist nicht bemerkt, demnach muß die Essigsäuregruppe in der 1-Stellung des Hydantoinrings eingetreten sein. Das isomere Hydantoin (XIV.) würde bei der Hydrolyse in NH_3, CO_2 und die *Iminosäure*, $HOOC\cdot CH_2NHCH—(COOH)CH_2C_6H_5$, zerfallen.

Experimenteller Teil. *4-Benzalhydantoin* (I.). B. aus Hydantoin (II.) und Benzaldehyd nach den Angaben von Wheeler und Hoffmann (Amer. Chem. Journ. **45**. 368; C. **1910**. II. 798). — *3-Acetyl-4-benzalhydantoin*, $C_{12}H_{10}O_3N_2 = \underset{\text{CO}}{\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{COCH}_3)\cdot\text{C}} : \text{CH}\cdot C_6H_5$. B. aus 4-Benzalhydantoin und Essigsäureanhydrid. Aus Eg. farblose, transparente Platten vom F. 223°. — *Äthyl-cis-4-benzalhydantoin-1-acetat*, $C_{14}H_{14}O_3N_2$ = IV. Das Hauptprod. der Rk. zwischen dem Na-Salz des cis-4-Benzalhydantoins mit Äthylchloracetat in A. Aus h. A. rhombische Prismen vom F. 174°. Aus den Mutterlaugen resultiert die stereoisomere

'orm des *Methyl-trans-4-benzalhydantoin-1-acetats*, $C_{14}H_{14}O_3N_2$ = V. Sll. in A. [adeln vom F. 158°. — Die Synthese des strukturisomeren *Äthyl-4-benzalhydantoin-acetats* aus *Hydantoin-3-acetat* und Benzaldehyd in Eg. bei Ggw. von Na-Acetat ıt nicht gelungen. — *4-Benzalhydantoin-1-essigsäure*, $C_{12}H_{10}O_4N_2$ = VII. B. durch [ydrolyse des Esters mit S., bezw. Alkali. Aus h. A. diamantförmige Prismen om F. 258°. — *4-Benzylhydantoin* = VI. B. durch Reduktion mit Zink und Eg. .us A., F. 190°. — *4-Benzylhydantoin-1-essigsäure* (*Phenylalanylglycinhydantoin*), $_{12}H_{12}O_4N_2$ = X. B. durch Reduktion der 4-Benzalhydantoin-1-essigsäure (VII.)

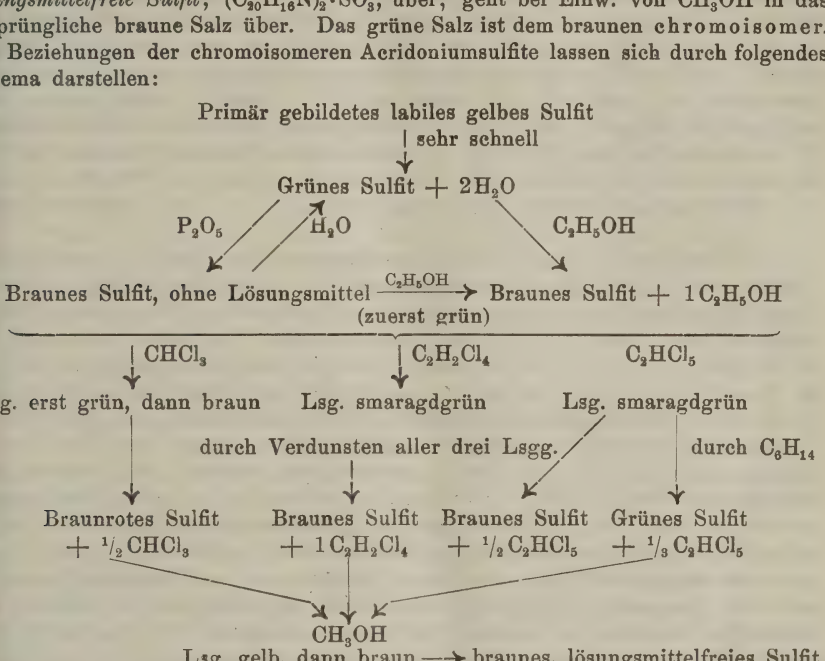


rch Reduktion mit Sn + HCl. Aus kochendem W. flache, farblose Prismen er rhombische Platten vom F. 184—185°. Die gleiche S. resultiert durch Verifen von Äthyl-4-benzylhydantoin-1-acetat (VIII.) mit HCl oder HBr. — *Äthyl-4-nzylhydantoin-1-acetat*, $C_{14}H_{16}O_4N_2 \cdot H_2O$ = VIII. B. durch Alkylieren von 4-Benzlhydantoin in A. mit Äthylchloracetat bei Ggw. von Na-Äthylat. Aus kochendem . schöne, farblose Nadeln vom F. 157°. L. in A. B. auch durch Veresterung r entsprechenden S. (X.), sowie durch Reduktion von Äthyl-4-benzalhydantoin-1-setat (V.) mit Sn + HCl oder Stannochlorid. — *Sym-Phenylalaninglycinharnstoff*, $_{11}H_{14}O_3N_2$ = IX. B. in Form des Dikaliumsalzes durch Verseifung des vorst. Iters mit KOH. Farblose Nadeln aus A., F. 268—269°. Die freie S. wird aus W. in Form farbloser, verlängerter Prismen vom F. 176—177° (unter heftigem häumen) erhalten; es wird dabei 4-Benzylhydantoin-1-essigsäure, F. 184° (X.), ıalten. — Äthyl-4-benzylhydantoin-1-acetat gibt mit HCl unter Druck CO_2,

Phenylalanin (XII.) und Glykokoll (XIII.), mit wss. KOH (1 g KOH in 10 g W.) resultiert nicht das Dikaliumsalz des sym-Phenylalaninglycinharnstoffs (IX.), sondern Phenylalanylglycinhydantoin. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1087—98. Mai. [14/3.] New Haven, Conn. YALE Univ. Sheffield. Chem. Lab.) STEINHORST.

A. Hantzsch, *Über die Chromoisomerie der Acridoniumsalze.* KEHRMANN hat die vom Vf. festgestellte Chromoisomerie der Acridoniumsalze wiederholt bezweifelt. Eine erneute Untersuchung der *N-Methylphenylacridoniumsulfite* hat die Chromoisomerie der Acridoniumsalze einwandfrei bewiesen. Von diesen Salzen, $(C_6H_5 \cdot C\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle N \cdot CH_3)_2SO_3$, sind drei charakteristische Formen bekannt: 1. Gelbes Salz, 2. braunrotes Salz, 3. grünes Salz (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1783; C. **1911**. II. 615), sowie gewisse Mischsalze. Diese Chromotropien wurden quantitativ verfolgt; auch das grüne Salz ist nicht als ein *meri*-chinoides, sondern als ein Isomeres der anderen Sulfite anzusehen. Aus 2 Mol. methylschwefelsaurem N-Methylphenylacridonium erhält man durch 1 Mol. Na_2SO_3 (vgl. l. c.) in wss. Lsg. zuerst das gelbe Sulfit, das aber bald in das grüne Salz übergeht. Das grüne Salz ist ein Dihydrat, $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3 + 2H_2O$; ziemlich beständig an der Luft und über $CaCl_2$. Verliert über H_2SO_4 oder P_2O_5 2 Mol. W. u. geht dabei in das braune, wasserfreie Sulfit über; braunes Pulver; geht an feuchter Luft allmählich in das grüne Dihydrat über; rascher erfolgt die Umwandlung durch Verreiben mit feuchtem Ä. Mit diesem braunen Sulfit ist das früher aus dem *Methylphenylacridol* durch SO_2 in nicht wasserhaltigen Lösungsmitteln entstehende braune Salz identisch; verschieden davon ist das durch Umkrystallisieren des braunen oder grünen Sulfits aus A. entstehende ebenfalls braune Salz. Dieses ist ein Monoalkoholat, $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3, C_2H_5OH$. Das wasserfreie braune Salz gibt, mit wenig A. übergossen, zuerst eine grüne Lsg., die aber bald braun wird und das braune Salz mikrokrystallinisch abscheidet. Das Alkoholat verändert sich nicht an der Luft, sowie über H_2SO_4 oder P_2O_5; fast schwarze Tafeln oder braunrote Kryställchen aus A. Gegen Amylalkohol verhält sich das wasserfreie Salz und das Dihydrat wie gegen A. Von CH_3OH werden alle drei Salze viel leichter und schon bei mäßiger Verdünnung gelb gel.; beim Verdunsten bleibt ein von Lösungsmitteln freies braunes Salz zurück. Die Salze werden von Chlf. anfangs leicht und zuerst mit grüner Farbe gel.; die Lsgg. werden rasch braun und scheiden ein braunrotes Salz aus. Dieses ist eine *Chloroformverbindung*: $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3 + {}^1/_2 CHCl_3$; geruchlos und so stabil, daß das Chlf. nur durch Rkk. organischer Cl-Verbb. nachgewiesen werden kann; an trockner Luft u. über H_2SO_4 sehr lange haltbar; wird durch Kochen mit W. (swl.) sehr langsam in das grüne Dihydrat verwandelt, noch langsamer erfolgt die Umwandlung an feuchter Luft; quantitativ verläuft diese Umwandlung beim Verreiben mit wasserhaltigem Ä., bis alle Partikelchen einen grünen Strich zeigen; wird beim Übergießen mit CH_3OH rasch zum braunen, lösungsmittelfreien Sulfit zers. Die Unters. dieser Sulfite hat also drei braune Salze, aber bisher nur ein grünes Salz, das Dihydrat, ergeben. — s. Tetrachloräthan löst die Sulfite mit intensiv grüner Farbe, die sich im Gegensatz zur anfangs grünen Chlf.-Lsg. beliebig lange hält. Durch Eindunsten erhält man auch hier eine braune *Tetrachloräthanverb.*, $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3 + C_2H_2Cl_4$; durch CH_3OH geht dieses Salz in das ursprüngliche braune Salz über. Durch reinen PAe. konnten aber aus der grünen Tetrachloräthanlsg. grünstichige Salze gefällt werden, die beim Trocknen wieder braunstichiger wurden. Dieses gegen Tetrachloräthan noch sehr labile grüne Salz ist gegenüber C_2HCl_5 viel beständiger. Das wasserfreie braune Salz ist in Pentachloräthan zwl. mit grüner Farbe, aus der beim Verdunsten im geheizten Vakuumexsiccator eine braune *Pentachloräthanverb.*,

$(C_{20}H_{16}N)_2SO_3, {}^1/_2 C_2HCl_5$, erhalten wird. Zwecks Isolierung des grünen Salzes verführt man etwa 0,2—0,3 g wasserfreies braunes Sulfit tropfenweise mit Pentachloräthan, wobei es sich anfangs löst, dann wieder fest wird. Dann verrührt man die M. mit Hexan oder reinem PAe., der sich im Vakuum verflüchtigt, man verwandelt so das braune Salz in die *grüne Pentachloräthanverb.*, $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3 + {}^1/_3 C_2HCl_5$. Beim Digerieren mit PAe. verliert es das Pentachloräthan und geht in das *grüne, lösungsmittelfreie Sulfit*, $(C_{20}H_{16}N)_2 \cdot SO_3$, über; geht bei Einw. von CH_3OH in das ursprüngliche braune Salz über. Das grüne Salz ist dem braunen **chromoisomer**. Die Beziehungen der chromoisomeren Acridoniumsulfite lassen sich durch folgendes Schema darstellen:



Die N-Methylphenylacridoniumsalze können also in drei Reihen bestehen: . Gelbe Salze, als Sulfite labil, in gewissen Lsgg. stabil. 2. Braune (braunrote is dunkelbraune) Salze, zu denen von den Sulfiten gehören: stabiles Salz ohne ösungsmittel, Salz mit $1 C_2H_5OH$, Salz mit ${}^1/_2 CHCl_3$, Salz mit $1 C_2H_2Cl_4$, Salz mit ${}_2 C_2HCl_5$. 3. Grüne Salze (Sulfit ohne Lösungsmittel, Sulfit mit ${}^1/_2 C_2HCl_5$, Sulfit - $2H_2O$). Die Farbe der festen Salze wird also nicht durch das Lösungsmittel edingt, sie wird vom Lösungsmittel dadurch verändert, daß die Beständigkeit der hromoisomeren durch die in festem Zustande addierten Lösungsmittel verschieden ariiert. Die Sulfite liefern ebenso drei verschiedenfarbige Lsgg.: 1. Gelbe Lsgg.: ı H_2O, CH_3OH, A., CH_3CN, $C_6H_5NO_2$ u. a. 2. Braune Lsg.: in C_2H_5OH u. den brigen Alkoholen. 3. Grüne Lsgg.: in A. und Chlf. labil, in $C_2H_2Cl_4$ und C_2HCl_5 abil. Die drei verschiedenfarbigen Lsgg. werden in gewissen Lösungsmitteln urch Mischfarben miteinander verbunden u. enthalten dann Lösungsgleichgewichte er Chromoisomeren, was z. B. für braungrüne Pyridinlsgg. und konz. braungelbe sgg. in CH_3OH gilt. Für die Formulierung der chromoisomeren Sulfite muß Vanzisomerie angenommen werden. (Näheres im Original.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges.). 2169—79. 23/9. [15/8.].) SCHÖNFELD.

H. C. Biddle, *Die Umwandlungsverhältnisse der stereoisomeren Cinchonaalkaloide ihre Toxine.* Teil IX. *Über Katalyse mit schwachen Säuren.* (Teil VIII: Journ.

Americ. Chem. Soc. **37**. 2081; C. **1916**. I. 21.) Die spezifische Rotationskraft de *Cinchotoxins* erreicht nahezu, wenn nicht vollständig, das arithmetische Mittel de entsprechenden Rotationskräfte der Isomeren *Cinchonin* und *Cinchonidin*. Bei de Umwandlung der beiden Alkaloide in das gemeinsame Toxin unter dem Einflu einer organischen S. erleiden die Rotationswerte eine geringe, aber ununterbrochen Verringerung, was auf der partiellen Racemisation der betreffenden Alkaloide be ruht. Die Wrkg. dieser Verringerung auf die berechneten Reaktionsverhältniss ist derart, daß dasjenige für Cinchonin beständig etwas höher u. das für Cinchonidi ein wenig niedriger liegt. Bei der Umwandlung der stereoisomeren Cinchona alkaloide in ihre Toxine, wie es einerseits durch die Cinchonin- und Cinchonidin umwandlung in Cinchotoxin, andererseits durch die Chinin- u. Chinidinumwandlun in Chinotoxin dargestellt wird, sind die Reaktionsverhältnisse oder die Verhältniss der Annäherung an eine Stellung mittlerer optischer Drehung identisch innerhal der experimentellen Fehlergrenzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 901—8. April [1/2.] Berkeley, Calif. Chem. Lab. of the Univ.) STEINHORST.

C. Mannich, *Über Methylderivate des Morphins*. Das Morphin ist bekanntlich zugleich eine tertiäre Base, ein Phenol und ein sekundärer Alkohol. Von de 7 möglichen Methylderivaten desselben, einem Trimethyl-, 3 Dimethyl- u. 3 Mono methylderivaten, sind bereits 4 beschrieben worden. Unbekannt sind noch de Dimethyläther des Morphins, der dem Kodein isomere Monomethyläther, für de der Name Heterokodein vorgeschlagen wird, und die N-Methylverb. des letzteren — Da bei der Methylierung des Morphins durch Methylsulfat nach PSCHORR un DICKHÄUSER zweifellos zuerst der N und die Phenolgruppe und dann erst di Alkoholgruppe methyliert werden, so bestand keine Aussicht, die gesuchten Mor phinderivate durch direkte Methylierung zu erhalten. Es mußte daher versuch werden, entweder nach erfolgter Methylierung die am N oder an der Phenolgrupp haftende Methylgruppe wieder abzuspalten oder den N, bezw. das Phenolhydroxy durch vorherige Einführung geeigneter Substituenten vor der Methylierung z schützen. Der erstere Weg gelingt beim Methylkodeinchlormethylat, welches bein vorsichtigen Erhitzen im Vakuum CH_3Cl verliert u. in den Morphindimethyläther $C_{17}H_{17}ON(OCH_3)_2$, übergeht, während das korrespondierende Jodmethylat beim Er hitzen völlige Zers. erleidet. Diese Entmethylierungsmethode hat sich auf ander Morphinderivate nicht übertragen lassen. Der letztere Weg wurde durch die Ein führung der Methoxymethylgruppe, $CH_3 \cdot O \cdot CH_2$—, in die Phenolgruppe gangbar da dieselbe gegen Alkalien recht beständig ist, durch verd. SS. aber leicht unte B. von Formaldehyd und CH_3OH wieder abgespalten wird. Zweckmäßig hydro lysiert man den Methoxymethyläther durch SO_2, weil letztere den Formaldehyd unschädlich macht.

Die Darst. des freien Heterokodeins gelang auf dem Wege über das Morphin oxyd, $C_{17}H_{17}O(NO)(OH)_2$, bezw. Kodeinoxyd, $C_{17}H_{17}O(NO)(OH)(OCH_3)$. Bei der Alky lierung durch Methylsulfat in alkal. Lsg. nach PSCHORR und DICKHÄUSER werde diese Verbb. gleichfalls in der Weise methyliert, daß die Methylgruppe auch i das Alkoholhydroxyl eintritt. Bei der Behandlung mit SO_2 wird der Oxydsauer stoff wieder abgespalten. Als wahres Derivat des Morphins geht das Heterokodei bei der Methylierung durch Diazomethan in den Morphindimethyläther, F. 140° über, der mit CH_3J das bekannte Dimethylmorphinjodmethylat von PSCHORR und DICKHÄUSER liefert.

Experimenteller Teil. *Morphindimethylätherchlormethylat*, $C_{20}H_{25}O_3NCl$ aus dem Jodmethylat u. AgCl oder durch Methylieren von Morphin nach PSCHORR. Ansäuern der Fl. mit HCl (auf 1 Mol. Morphin 2,5 Mol. HCl), Fällen mit konz Ferrocyankaliumlsg. und Umsetzen des ferrocyanwasserstoffsauren Salzes der quar

tären Base mit überschüssigem Kupferchlorid. Weiße Krystalle aus A., F. 208°, unl. in Aceton, Chlf. und Essigester, sll. in W. u. Holzgeist; Pikrat, gelbe Nadeln, F. 211—212°; Pt-Salz, gelbe Nadeln, zers. sich gegen 215°. — Das nach den Angaben von FREUND u. SPFYER erhältliche *Morphinoxyd* ist in NH_3 ll. — Methyliert man das Morphinoxyd oder Kodeinoxyd, gel. in 10-fach n. Natronlauge, bei 0° mit Dimethylsulfat, säuert nach beendigter Rk. mit HCl schwach an und versetzt die Fl. vorsichtig mit konz. KJ-Lsg., so fällt ein in der Hauptsache aus dem Hydrojodid eines *Morphindimethylätheroxyds* bestehender, krystallinischer Nd. vom F. 253° aus. — *Morphindimethyläther*, $C_{19}H_{23}O_3N = C_{17}H_{17}ON(OCH_3)_2$, durch vorsichtiges Erhitzen von Morphindimethylätherchlormethylat im Vakuum von 2 mm oder durch 3-stünd. Erhitzen des Hydrojodids des methylierten Morphin- oder Kodeinoxyds mit der 10-fachen Menge schwefliger S. und etwas Natriumdisulfitlsg. im Rohr auf 80°, prismatische oder tafelförmige Krystalle aus verd. A., F. 140 bis 141°, gibt mit Formalinschwefelsäure eine schöne violette Färbung. Die Salze zeigen keine Neigung zum Krystallisieren. Verss., durch Oxydation mit $KMnO_4$ oder Jod zum Thebain zu gelangen, blieben erfolglos. Ebensowenig gelang die Dehydrierung durch Dest. über Kupferpulver im Vakuum. Durch Einw. von Jodmethyl gelangt man zu dem Kodeinmethylätherjodmethylat, F. 251°, von PSCHORR und DICKHÄUSER. Durch Schütteln mit palladinierter Tierkohle und H in wss. Lsg. geht das Chlorhydrat des Morphindimethyläthers in den *Dihydromorphindimethyläther*, $C_{19}H_{25}O_3N + 3H_2O$ über, kleine Tafeln aus W., F. gegen 116°, färbt sich mit Formalinschwefelsäure blauviolett.

Morphinmethoxymethyläther, $C_{19}H_{23}O_4N = C_{17}H_{17}ON(OH)(O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3)$, aus der Na-Verb. des Morphins und Chlormethyläther in Ggw. von Chlf., farblose Nadeln aus verd. A., F. 94—96°, wl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln, unl. in Alkalien, bildet mit SS. l. Salze, die durch überschüssige S., am besten SO_2, allmählich unter B. von Morphin zers. werden, gibt mit konz. H_2SO_4 sofort Violettfärbung. $(C_{19}H_{23}O_4N)_2H_2SO_4 \cdot 10H_2O$, krystallisiert gut, gibt weder mit $FeCl_3$, noch mit $FeCl_3$ und Ferricyankalium Blaufärbung, nimmt in wasserfreiem Zustande an der Luft nur etwa 4 Mol. W. wieder auf. — Methoxymethylmorphinjodmethylat, $C_{20}H_{26}O_4NJ$, aus den Komponenten, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus A., F. 225° unter Zers. — *Jodmethylat des Methoxymethylmorphinmethyläthers*, $C_{21}H_{28}O_4NJ$, durch Methylieren von Methoxymethylmorphin mit Dimethylsulfat in stark alkal. Lsg. bei 0° und Versetzen des Reaktionsprod. mit konz. KJ-Lsg., Krystalle aus 80%ig. A., zersetzt sich bei 253°, ll. in h. W., schwerer in h. A., swl. in k. A. — *Chlormethylat des Methoxymethylmorphinmethyläthers*, $C_{21}H_{28}O_4NCl$, aus dem Jodmethylat und AgCl in Ggw. einiger Tropfen Sodalsg., wird aus der im Vakuum eingeengten Reaktionsfl. durch Aceton gefällt, sll. in W., ll. in A., zers. sich bei 200°, gibt mit konz. H_2SO_4 sofort Violettfärbung.

Heterokodeinchlormethylat, $C_{19}H_{24}O_3NCl = C_{17}H_{17}O(NCH_2Cl)(OH)(OCH_3)$, durch Erwärmen des Chlormethylats des Methoxymethylmorphinmethyläthers mit der dreifachen Menge schwefliger S. und einigen Tropfen Natriumdisulfitlsg., weiße Krystalle aus verd. A., schm. bei 270° noch nicht, gibt mit konz. H_2SO_4 keine Violettfärbung, mit $FeCl_3$ dagegen Blaufärbung. — Das in W. wl. Methoxymethylmorphin ist in Perhydrol in der Wärme ll.; das sich hierbei zweifellos bildende Aminoxyd konnte nur in sirupöser Form erhalten werden. Wird dieser Sirup bei 0° mit Dimethylsulfat und Natronlauge behandelt, so erhält man, wenn man die Fl. nach beendigter Rk. mit HCl schwach ansäuert u. mit konz. KJ-Lsg. versetzt, einen in der Hauptsache aus dem Hydrojodid eines methylierten Methoxymethylmorphinoxyds bestehenden, krystallinischen Nd. Läßt man das zerriebene Salz mit wss. SO_2-Lösung bei mäßiger Wärme stehen, bringt durch Zusatz von W. die ausgeschiedenen Krystalle in Lsg., fällt mit NH_3 in geringem Überschuß aus

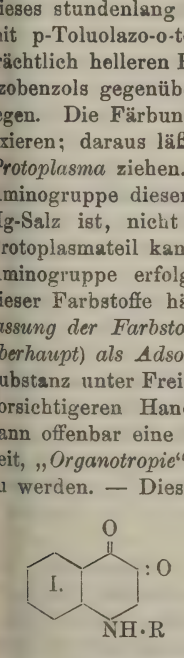
und löst den Nd. in verd. HCl, so erhält man das Chlorhydrat des Heterokodein in Form von in W. und A. l. Prismen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten, bei 102° schm. u. in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ Blaufärbung geben. Das freie *Heterokodein* $C_{18}H_{21}O_3N = C_{17}H_{17}ON(OH)(OCH_3)$, Krystalle aus verd. A., F. 242°, ist ll. in Natronlauge, zl. in NH_3 u. gibt mit Formalinschwefelsäure eine schöne Rotviolettfärbung. — Pikrat des *Dimethylmorphinjodmethylats*, zu Büscheln vereinigte gelbe Nadeln, F. 211—212°. (Arch. der Pharm. **254**. 349—63. 23/8. [28/6.] Göttingen Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

O. A. Oesterle, *Über einen Begleiter des Lapachols im Greenheartholz.* Bei der Verarbeitung einer größeren Menge Greenheartholz ist es dem Vf. in Übereinstimmung mit MATTHES und SCHREIBER nicht gelungen, neben Lapachol das von CROSA und MANNELLI beschriebene Lapachonon aufzufinden. Als Begleiter des Lapachols in dem genannten Holze wurde eine *Verb.* $C_{29}H_{26}O_4$ in sehr geringer Menge isoliert. Man erschöpft das zerkleinerte Holz mit 95%ig. A., dampft den alkoh. Auszug zur Trockne, zieht den gepulverten Rückstand mit k. Bzl. und so dann mit sd. verd. Sodalsg. aus, löst den lapacholfreien, in Sodalsg. unl. Rückstand nach dem Trocknen und Pulverisieren in möglichst wenig Eg. und versetzt die Lsg., ohne sie zu filtrieren, mit etwa dem doppelten Raumteil A., worauf sich der neue Körper im Laufe mehrerer Wochen krystallinisch abscheidet. Weiße, sich mit der Zeit grünlich färbende Nadeln aus Chlf. + A., die sich bei 215° dunkel färben und bei 222—223° geschmolzen sind, unl. in Alkalien und Alkalicarbonaten, swl. in A., leichter in Aceton, Bzl., Eg. und Phenol, ll. in Chlf. Die Lsgg. färben sich nach kurzer Zeit unter teilweiser Zers. intensiv grün oder braun. Mit konz. H_2SO_4 gibt die Verb. eine blauviolette Lsg. (Arch. der Pharm. **254**. 346—48. 23/8. [25/6.] Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Siegfried Skraup, *Über die Vitalfärbung mit einfachsten Farbstoffen und ihre Fixierung.* P. VONWILLER hat gefunden, daß sich die mit *Neutralrot*, *Methylenblau*, *Brillantcresylblau* und *Bismarckbraun* an *Protisten* (Amöben, Paramäcien und besonders an Actinosphärien) erzielten Vitalfärbungen mit $HgCl_2$ fixieren und zum Teil in ganz üblicher Weise in Dauerpräparate überführen lassen. Dies führte den Vf. zu der Vermutung, daß es die NH_2- [bezw. $N(CH_3)_2$-]Gruppe dieser Farbstoffe sei, welche die gleichartige Rk. mit dem $HgCl_2$ bedingte. Auch die mit *Nilblau*, *Chrysoidin*, *Auramin*, *p-Dimethylaminoazolbenzol*, *Anilingelb* und anderen amidierten Farbstoffen erzielten *Vitalfärbungen* lassen sich mit $HgCl_2$ fixieren. Die Methode ist also auf alle basischen Farbstoffe anwendbar. Vf. untersuchte das Verhalten einiger Farbstoffe gegen NESZLERs Reagens, gegen gesättigte $HgCl_2$-Lsg. und $HgCl_2$ + 2NaCl-Lsg. Starke Ndd. liefern so außer den zu genannten Vitalfärbungen verwendeten Farbstoffen noch *Krystallviolett*, *Safranin*, *Thionin*. Ein Unterschied im Verhalten gegen $HgCl_2$ und $HgCl_2$ + NaCl-Lsg. trat bei diesen nicht auf. Brillantcresylblau und Nilblau geben mit $HgCl_2$ keinen Nd., wohl aber mit NaCl + $HgCl_2$. Auf 1 Mol. Nilblauchlorid wurde 0,516 Atome verbraucht, was 1 Mol. $HgCl_2$ auf 2 Aminogruppen des Farbstoffes entspricht und auf eine Verb. vom Typ $2NH_3,HgCl_2$ deutet. — Daß die B. von Schwermetallphenolaten (Lacken) auch ohne Komplexbildung zur Fixierung einer Vitalfärbung genügt, zeigten Verss. mit *Pigmentbraun* (Naphthalinazo-α-naphthol) u. *Benzolazo-α-naphthol*, die sich mit Pb-Acetat fixieren ließen. Prinzipiell ist somit jede Vitalfärbung fixierbar, sobald das gewählte Fixationsmittel mit dem Farbstoff eine möglichst

schwer l. Verb. erzeugt. — Entgegen den Ansichten von einem notwendig komplizierten Bau der Vitalfarbstoffe betont Vf., daß auch die einfachsten Farbstoffe bei Protisten vitalfärbend sind. — Methodik: Es wurden ausschließlich die Färbungen an Protisten untersucht. Einzelversuche wurden mit Actinosphärien, Amöben, Pelomyxen gemacht. Je 1 Teil des krystallisierten Hydrochlorids der Amidoverb. wurde in 100 Tln. W. erwärmt und nach einigen Stunden von der abgeschiedenen Base filtriert. Die Diffusionsfähigkeit der Farbstoffe wurde gemessen durch Überschichten einer 2—2½%ig. Gelatinegallerte mit 2 ccm der Farbstofflsg. Im Steighöhenversuch in Filtrierpapierstreifen zeigten sich die Farbstoffe als ausgesprochen positiv elektrisch. — Eine Vitalfärbung ließ sich mit dem einfachsten Farbstoff, Anilingelb, erreichen. Brachte man Paramäcien in eine Anilingelblsg., so wurde das ganze Tier gleichmäßig hellgelb ohne differente Färbung einzelner Protoplasmateile. Wahrscheinlich hat die zu große Diffusibilität der Farbe eine Speicherung in einzelnen Partien gehindert. Die Diffusionsfähigkeit des Anilingelbs wird durch Zusatz von Seignettesalz, KH_2PO_4 und Na_2CO_3, verringert. Es ergab sich auch im Färbungsversuch, daß nun eine leichte Differenzierung der Färbung eingetreten war. — Zu den weiteren Verss. wurde *p-Dimethylaminoazobenzol*, *p-Toluolazoanilin*, *p-Toluolazo-o-toluidin*, *Naphthylaminrot*, *Benzolazo-α-naphthylamin* u. *o-Aminoazobenzol* herangezogen. Der geringeren Diffusionsfähigkeit entsprechend, war bei diesen Farbstoffen die Differenzierung der Vitalfärbung deutlicher als beim Anilingelb. Recht brauchbar war Naphthylaminrot, besonders bei Actinosphärien, wo zahlreiche Entoplasmakörner rot gefärbt werden. Noch günstiger wirkte p-Toluolazoanilin, namentlich die Entoplasmakörner der Paramäcien traten mit diesem Stoff leuchtend gelb gefärbt auf. Eine starke Wrkg. hatte eine weitere Methylgruppe: p-Toluolazo-o-toluidin tötete, in gleicher Konzentration (1 Tropfen auf 2 ccm W.) wie p-Toluolazoanilin angewandt, die Paramäcien in ¾ Stde., während dieses stundenlang ertragen wird. Eine entsprechend schwache Färbung läßt sich mit p-Toluolazo-o-toluidin in geringeren Konzentrationen erzielen. Trotz der beträchtlich helleren Farbe der sauren Lsg. des o-Aminoazobenzols der des p-Aminoazobenzols gegenüber ist jenes für die Vitalfärbung dem letzteren wesentlich überlegen. Die Färbungen mit all diesen Farbstoffen lassen sich mit $HgCl_2$-NaCl-Lsg. fixieren; daraus läßt sich ein wichtiger Schluß auf die *Bindungsart der Farbe am Protoplasma* ziehen. Als „haptophore" Gruppe im Sinne Ehrlichs konnte die Aminogruppe dieser Farbstoffe, die im gefärbten Objekt noch frei für die Rk. mit Hg-Salz ist, nicht gewirkt haben, und die Bindung des Farbstoffmol. an den Protoplasmateil kann nicht mittels einer chemischen Rk. zwischen diesem und der Aminogruppe erfolgt sein. Bei der Indifferenz der sonstigen Molekülbestandteile dieser Farbstoffe hält Vf. daher einen möglichst eindeutigen Beweis für die *Auffassung der Farbstoffaufnahme bei der Vitalfärbung* (*und damit wohl der Färbung überhaupt*) *als Adsorption* für erbracht. Die erwähnten Fälle der Fixierung einer Substanz unter Freilassen einer typischen „haptophoren" Gruppe scheinen zu einer Vorsichtigeren Handhabung dieses Begriffes in der Chemotherapie zu raten. Es kann offenbar eine chemische Gruppe oder Konstitution einem Mol. Absorbierbarkeit, „*Organotropie*" verleihen, ohne selbst — primär oder überhaupt — verankert zu werden. — Diese Hg-Verbb., z. B. von Naphthylaminrot oder p-Dimethylaminoazobenzol, geben trotz ihrer Schwerlöslichkeit den charakteristischen Farbumschlag der Hg-freien Stoffe im sauren oder alkal. Medium, und zwar sowohl in vitro als am gefärbten und fixierten Objekt. Als weitere Rk. zum Nachweis der unveränderten Aminogruppe kam *1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure*, die Amine in Verbb. vom Typ der Formel I. überführt, als Na-Salz auf Paramäcien zur Wrkg., die mit Anilingelb oder



Naphthylaminrot gefärbt waren. Mit SS. konnte der Umschlag des unveränderten Farbstoffes nicht mehr bewirkt werden, so daß die Rk. der Sulfosäure mit der Amino verb. eingetreten war. — Als Azophenolfarbstoffe wurden *p-Oxyazobenzol, Benzolazo-α-naphthol* und *Pigmentbraun* (Naphthalinazo-α-naphthol) angewandt. Die Diffusionsfähigkeit war bei p-Oxyazobenzol am größten; es folgte Benzolazonaphthol Naphthalinazonaphthol. Beim Steighöhenversuch zeigte Azophenol das typische Verhalten negativer Kolloide (das W. in der 1%ig. Lsg. der Na-Salze stieg 111 mm die Farbe 108 mm), beim Benzolazonaphthol stieg der Farbstoff nur 49 mm bei 112 mm W. Lsgg. von Pigmentbraun zeigten starke Alteeserscheinungen. Die Diffusionsstrecke einer frischen Lsg. war größer als nach 2 Tagen, auch diffundierte sie anfänglich mit roter Farbe, nach 2 Tagen mit blaßgelber Farbe. Bei einer Wassersteighöhe von 105 mm war frische Pigmentbraunlsg. 13 mm, 48-stündige 36 mm gestiegen. Benzolazophenol färbte Paramäcien nicht merklich an. Benzolazo-α-naphthol gab mit dem der Protozoen wegen nötigen Brunnenwasser starke Ndd. Immerhin wurde eine leicht differente Vitalfärbung, die mit *Pb-Acetat* fixierbar war, festgestellt. Eine schöne differenzierte Färbung ergab die frische (rote) Pigmentbraunlsg., während die zweitägige (braune) ohne Einw. war. Die Fixierung mit Pb-Acetat verläuft glatt. Für die OH-Gruppe dieser Azophenole gilt dasselbe wie für die Aminogruppe: auch diese Farbstoffe werden adsorptiv gebunden, nicht durch Vermittlung des Hydroxyls. — Der beim *Anilingelb und seinen Derivaten* gefundene *dispersitätsverringernde Einfluß der Methylierung* wurde auch beim *Fuchsin und seinen Methylderivaten* gefunden. (Die Diffusionsstrecken nehmen vom *Neufuchsin* zum *Methylviolett 4R, Methylviolett 3B* ab). — Die Unters. hat zusammengefaßt folgendes ergeben: Jede *vitale Färbung* muß durch Überführung in eine möglichst schwer l. Verb. fixierbar sein. Es gibt keine spezifische chemische Konstitution, die einer Substanz vitalfärbende Eigenschaft verleiht, da auch die einfachsten Farbstoffe diese besitzen. Die Vitalfärbung und die Färbung überhaupt ist als eine Adsorptionserscheinung aufzufassen. Der zur Färbung erforderliche Kolloidzustand ist schon von feinsten Beeinflussungen der chemischen Konstitution abhängig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2142—54. 23/9. [1/8.] Chem. Inst. Univ. Würzburg.) SCHÖNFELD.

Stefanie Lichtenstein, *Über die agglutinogene Substanz der Hefezelle.* Die aus Hefezellen gewonnene Nucleinsubstanz besitzt antigene Eigenschaft, indem sie agglutinogen wirkt. Diese ist einheitlich und spezifisch. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. **1915**. 189—92. Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Max Rubner, *Die Zusammensetzung des Birkenholzes.* Die Unters. des *Birkenmehles* (Herst. vgl. Original) ergab für 100 Teile Trockensubstanz: 0,36 g N-Gehalt, 2,25 g Rohprotein, 0,40 g Fett (abzüglich Harze), 8,30% Asche, 33,16% Cellulose, 30,2% N-freie Extrakte. Stärke in quantitativ faßbarer Menge nicht vorhanden, Gehalt an Fett sehr gering, an Pentosen reich: 32,7% der Trockenstanz. — In 100 Teilen aschefreier Zellmembran sind sonach: 37,23 Cellulose, 32,41 Pentosane, 30,36 Rest (Lignine, Hemicellulose). Von 100 Pentose des Birkenholzes sind 62,54 Teile kalil. (in 5%ig. Kalilsg.) und 37,46 kaliunl. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. **1915**. 71—82.) RONA.

Max Rubner, *Untersuchungen über die Resorbierbarkeit des Birkenholzes.* Die Verss. zeigen zum erstenmal, daß der Fleischfresser (Hund) mechanisch zerkleinerte Holzmasse (Birkenholz) in gewissen Mengen zu verdauen vermag. Die einzelnen Bestandteile des Holzes, Pentose u. Cellulose vor allem, werden nicht in gleichem Maße angegriffen. Es hat den Anschein, als würden die Pentosane in relativ

größerer Menge aufgenommen als die Cellulose. (Arch. f. Anat. u. Phys. [Waldeyer-Rubner]. Physiol. Abt. **1915**. 83—103.) Rona.

Max Rubner, *Die Verdaulichkeit des Birkenholzes bei wechselnden Mengen der Zufuhr.* Die Verss. an Hunden wurden mit dem *Birkenmehl* in der Weise angestellt, daß allmählich die Menge desselben (bis zu 10% des Fleischgewichtes), unter Beibehaltung der gleichen Fleischmenge, gesteigert wurde. Die Verluste waren in % der Zufuhr bei Fleisch mit beziehungsweise 25, 50, 75, 100 Birkenholz für Pentosen 59,92, 60,47, 55,40, 70,65, für Cellulose 59,51, 78,47, 60,78, 77,21, für Zellmembran 69,78, 70,51, 55,84, 64,94. — Die aus dem Kot dargestellte Birkenholzmasse ist pentoseärmer als die gefütterte Masse. — Im allgemeinen läßt sich sagen, daß die Holzmehlfütterung unter keinen Umständen eine wesentliche Nahrungsquelle bildet, wobei sie noch zweifellos für die Dauer den Darm sehr belastet. Lsg. der Pentosane u. Lsg. der Cellulose im Darm sind getrennte Vorgänge. (Arch. f. Anat. u. Phys. [Waldeyer-Rubner]. Physiol. Abt. **1915**. 104—19.) Rona.

Max Rubner, *Über Pentosen und Zellhüllen des Brotgetreides.* Von Kleie (Handelskleie) enthielten 100 Teile 2,7% N, 11,87% Rohprotein, 2,11% Ätherextrakt, 7,26% Asche, 78,76% Rohfaser und N-freie Extrakte; sie war reich an Pentosen (21,2% der Trockensubstanz). In 100 Teilen organischer Substanz der Kleieschalen (d. h. der noch eiweißhaltigen Zellmembran) waren 27,71% Reincellulose, 36,58% Pentosane, 35,71% Rest. Durch 5% Kali gingen 43,55% der Trockensubstanz in Lsg.; von den Pentosanen 52,9%, von der Cellulose 36,4%. — Die Zellhüllen bei der Dekortizierung des Getreides. Gehalt an N 1,52%, Pentosengehalt 31,17% der Trockensubstanz. Der Pentosengehalt der Mehle ist wesentlich von den beigemengten Hülsen abhängig. — Kleie u. Pentosengehalt der Mehle. Die Unterss. ergeben, daß die Hüllen der Kleie nicht die alleinige Quelle des Pentosengehaltes des Mehls sein können. Leicht resorbierbare, nicht an Zellwände gebundene Pentosen sind von den als Pentosanen in der Zellwand enthaltenen schwer verdaulichen zu trennen. Der Pentosengehalt (leicht resorbierbare Pentosen) war beim feinsten Reismehl 3,04%, poliertem Reis 2,86%, feinstem Maismehl 3,09%, Hirse 3,0%, feinstem Weizenmehl 4,68%. Der Roggen ist gehaltreicher an Pentosen wie der Weizen. Prozentgehalt der Pentosen an Methylverbb.: äußerste Hüllen des Getreidekorns 1,1%, Kleiehülsen 2,5%, Vollmehl 10,03%, feinstes Weizenmehl 14,5%. — Die Zellmembran der Reiskleie enthielt in 100 g 39,19 g Cellulose, 26,95 g Pentosen, 33,86 g Restsubstanzen. — 100 Teile Mehl enthielten an Pentosen bei Erbsen 5,22, bei Bohnen 8,36, bei Linsen 4,92; Aschegehalt bezw. 2,75, 4,49, 4,31. (Arch. f. Anat. u. Phys. [Waldeyer-Rubner]. Physiol. Abt. **1915**. 120—34.) Rona.

Max Rubner, *Über die Ausnutzbarkeit der Zellmembranen der Kleie.* Die Verss. an Hunden zeigen, daß die Bestandteile der eigentlichen Zellmembranen der Kleie nicht völlig unverdaulich sind, ihr Nutzeffekt ist aber selbst unter den günstigen Bedingungen gering. (Über Einzelheiten vgl. Original.) Die Ergebnisse bestätigen die vom Vf. aus seinen älteren Verss. an Menschen abgeleitete Vorstellung der Undurchgängigkeit der Kleiehüllen für die Verdauungssäfte. (Arch. f. Anat. u. Phys. [Waldeyer-Rubner]. Physiol. Abt. **1915**. 135—44.) Rona.

Max Rubner, *Der Kot nach gemischter Kost und sein Gehalt an pflanzlichen Zellmembranen.* Die angestellten Unterss. nach Einführung der „Brotverordnungen" ergaben für die Menge der kolierten (Trocken-) Substanz im Kot pro Tag zu 11—12 g, später 7 g. Der Gehalt an Cellulose bewegte sich zwischen 6,6—8,6%

der Trockensubstanz des Kotes (3,27—4,26 g pro Tag). Die Trockensubstanz betrug 20,8% (49,6 g pro Tag). Von den Kotbestandteilen ist wenig in A., sehr viel in HCl-A. l. — Ungel. blieben 54,5%. Der untersuchte Kot enthielt in feiner Gesamttrockensubstanz 10,26% Pentosen, pro Tag also sind bei überwiegend vegetabilischer Kost 5,09 g Pentosen in der festen Ausscheidung enthalten, was natürlich mit der Art der Verköstigung wechselt. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. **1915**. 145—50.) RONA.

Max Rubner, *Weitere Untersuchungen über die Resorbierbarkeit des Birkenholzes.* Für Birkenholz konnte Vf. beim Hunde eine erhebliche Auflösungsfähigkeit zeigen (vgl. S. 824). Weitere Verss. mit einem neuen Birkenschliffpräparat (mit 27,22% Trockensubstanz, 0,73% Asche, 27,22% Pentosen der Trockensubstanz, 67,82% Reincellulose der Trockensubstanz; der in 5% Kali unl. Anteil betrug 80,40%, Protein und Fett 3,09%) ausgeführt. Das Birkenmehl hatte folgende Zus. (auf 100 Teile trocken): 1,09 Asche, 98,91 organische Substanz, 27,42 Gesamtpentose, 0,35 N, 84,77 asche- und proteinfreie Zellmembran mit 17,64 Pentosan, 66,81 asche- und pentosanfreie Cellulose, 0,9 Fett. — Täglich wurden 75 g Birkenmehl verfüttert. Der %-Verlust war nach Abzug der die Fleischkost betreffenden Teile für Gesamtpentose 66,32, Pentosen der Zellmembran 65,99, Zellmembran 68,42, Cellulose 64,65. — Dieses Präparat war demnach schlechter resorbierbar als das früher untersuchte Birkenholz, es ergab sich aber auch hier eine Fähigkeit des Hundes, nicht unerhebliche Mengen solcher feinverteilten Holzmasse aufzulösen. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. **1915**. 151—60.) RONA.

E. Poulsson, *Untersuchungen über Caltha palustris.* Die Pflanze enthält flüchtige scharfe Stoffe, wahrscheinlich derselben Art wie andere Ranunculaceen (Anemonecampher, Anemonin), aber in sehr geringer Menge. Von Basen wurde nur *Cholin* gefunden. *Histidin* fand sich jedenfalls nicht in bestimmbarer Menge, Aminosäuren der *Arginin*fraktion auch nur in sehr geringer. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **80**. 173—82. 14/9. Kristiania. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

K. George Falk und **Kanematsu Sugiura**, *Studien über Enzymwirkungen. Korrektionen.* Es werden einige Korrektionen der N-Werte früherer Arbeiten (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 223 u. 651; C. **1915**. I. 1271 u. II. 32) angegeben. Die von KOBER modifizierte Durchlüftungsmethode des KJELDAHLschen Best.-Verf. ergab durchweg zu niedrige Werte, weshalb der N-Gehalt von Ricinussamenesterase und Lipase mittels der ursprünglichen KJELDAHLschen Methode neu bestimmt wurde. Die auf diese Weise erhaltenen höheren N-Werte kommen denen von OSBORNE u. a. (The vegetable proteins [1909]) für ähnliche Substanzen erhaltenen N-Werten ziemlich nahe. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 921—22. April. [31/1.] New York. HARRIMAN Research Lab. ROOSEVELT Hospital.) STEINHORST.

Erik Kuhn, *Dunkelkeimer und Substrat. Phacelia tanacetifolia* Benth., ein Dunkelkeimer, vermag zu hohen Prozentsätzen auch am Tageslicht zu *keimen*, wenn dem Substrat verd. HCl, H_2SO_4 oder HNO_3 zugefügt wird. Ähnliche Ergebnisse erzielte Vf. bei *Amarantus atropurpureus* u. *Solanum Lycopersicum.* Auf die Keimung von Allium Schoenoprasum am Tageslichte übten verd. SS. keine fördernde Wirkung aus. (Ber. Dtsch. Bot. Ges. **34**. 369—86. 27/7. Innsbruck.) SCHÖNFELD.

W. L. Burlison, *Die Nützlichkeit von Mineralphosphaten für die Ernährung der Pflanzen.* Da die Frage nach der Nützlichkeit der unl. Mineralphosphate noch nicht geklärt ist, sollte sie durch erneute Verss. ihrer Lsg. nähergebracht werden.

Es wurden zu dem Zweck während $3^1/_2$ Jahren im Gewächshause umfassende Topfverss. (700 Sandkulturen) mit Weizen, Hafer, Roggen, Gerste, Bohnen (Vigna catjang, cowpeas), Sojabohnen (Glycine hispida), Gras (Phleum pratense), Klee (Trifolium pratense) und Alfalfa (Medicago sativa) angestellt. Von Mineralphosphaten wurden die braunen und blauen (brown and blue rock phosphate) von Tennessee, die Mineralphosphate von Utah (rock phosphate), Südcarolina (land rock phosphate) und Florida (soft rock phosphate) und Canadischer Apatit verwendet. Die Verss. werden eingehend nach Art der Anstellung und Ergebnissen erörtert. Es zeigte sich, daß der P der Mineralphosphate unter den Bedingungen der Verss. von den Pflanzen selbst in Abwesenheit verwesender Pflanzenreste assimiliert werden kann. Pflanzenreste erwiesen sich in Verb. mit Mineralphosphat von Vorteil. Der P des braunen und des Floridamineralphosphats erwies sich als löslicher in W. und in den verwendeten Nährlsgg. als der P der anderen Phosphate. Die verwendeten Nährlsgg. beeinflußten die Ergebnisse nicht wahrnehmbar. Die untersuchten Cerealien geben ebenso zufriedenstellende Erträgnisse wie die Leguminosen. Die Ernten nehmen im allgemeinen mit der Vergrößerung der Gaben an Mineralphosphat zu bis zu einem Punkt, bei dem die Größe der Töpfe eine weitere Zunahme zu verhindern schien. Die Pflanzen entnahmen sowohl ihr Ca als auch ihren P aus dem braunen Mineralphosphat. Durch eine Gabe von $CaCO_3$ neben dem Phosphat wurden keine besseren Ergebnisse erzielt. Eine besondere Beziehung zwischen dem citronensäurelöslichen P u. der Nützlichkeit dieser Phosphate für die Pflanzen wurde nicht festgestellt, dagegen ist der Grad der Feinheit der Mahlung dieser Phosphate in gewissem Maße bestimmend für die Nützlichkeit dieser Phosphate. (Journ. of Agric. Res. **6**. 485—514. 26/6. Illinois Agric. Exp. Stat.) RÜHLE.

Edwin C. Miller, *Relativer Wasserbedarf von Mais und Sorghum.* Als „Wasserbedarf" wird das Verhältnis des Gewichtes des von der Pflanze aufgenommenen W. zum Gewicht der erzeugten Trockensubstanz bezeichnet. Zu den in den Jahren 1914 und 1915 ausgeführten Verss. dienten je 7 Arten Mais und Sorghum. Die Pflanzen wurden in großen Vegetationsgefäßen aus Blech, von denen jedes 110 kg guten Bodens enthielt, gezogen. Der Feuchtigkeitsgehalt wurde auf 20—21% der Trockensubstanz gehalten. Nach Verlauf von je 48 Stdn. wurden die Gefäße stets gewogen und das verdunstete W. ergänzt. Die Ergebnisse der Verss. sind im einzelnen in Tabellen zusammengestellt. Es berechnete sich der „Wasserbedarf", bezogen auf Trockensubstanz mit Ausschluß der Wurzeln:

für Mais in 1914	zu 355	± 8	bis 418	± 7	(4 Proben)
„ „ „ 1915	„ 246	± 6	„ 299	± 8	(3 „)
„ Sorghum in 1914	„ 325	± 7	und 340	± 5	(2 „)
„ „ „ 1915	„ 217	± 2	bis 306	± 15	(5 „)

(Journ. of Agric. Res. **6**. 473—84. 26/6. Agric. Exp. Stat. Kansas. Dep. of Botany.) RÜHLE.

J. E. Darrah und **C. G. Mac Arthur**, *Stickstoffhaltige Bestandteile des Gehirnlecithins.* Das Vorhandensein von *Aminoäthylalkohol* ist durch die Analysen des Golddoppelsalzes, sowie des Pikrolonatderivates erwiesen. Durch Analyse des Platinsalzes ist die Anwesenheit von *Cholin* im Gehirnlecithin bestätigt. Beide Basen sind im Gehirnlecithin von Rindern u. Schafen gefunden. Zur Gewinnung des verwendeten Lecithins wird das Gehirn mehrfach kalt mit Aceton ausgezogen und dann gepreßt. Der Rückstand wird mehrfach bei 65° mit Bzl. extrahiert. Der durch Abdestillieren erhaltene Rückstand wird in wenig Ä. gelöst, das *Cephalin* wird durch absol. A. ausgefällt. Die filtrierte Lsg. wird im Vakuum eingeengt und das *Lecithin* mit Aceton ausgefällt. Zur Trennung von etwa mit ausgefällter

sogen. „weißer Substanz“ wird mit Aceton durchgeknetet und die getrocknete M. in Ä. gelöst. Die „weiße Substanz“ scheidet sich beim Stehen ab. Eventuell noch vorhandenes Cephalin wird durch nochmaligen Zusatz von A. ausgefällt. Das gereinigte Lecithin wird mit 3%ig. HCl oder mit 1,6—5%ig. KOH in wss. Lösung hydrolysiert. Sowohl im Rinder- wie im Schafhirnlecithin ist der Gehalt an Cholin-N dem an Aminoäthylalkohol-N ungefähr gleich, zusammen gleich etwa 85% des gesamten N des Lecithins. Die übrigen 15% sind in Form eines nicht hydrolysierbaren Rückstandes vorhanden. Wenn Lecithin eine einheitliche Substanz ist, wahrscheinlich ist dies nicht der Fall, zu mindest aber stellt Lecithin wohl einen größeren Komplex als allgemein angenommen wird, dar, enthält es wahrscheinlich je 1 Mol. Cholin u. Aminoäthylalkohol. Dies assoziierte Lecithinmolekül ist wahrscheinlich mit einer gesättigten N-haltigen Substanz verbunden, die zu entfernen nicht gelungen ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 922—30. April. [17/2.] Los Angeles. Calif. Biochem. Lab. of the Univ. of Illinois u. Southern California.)

STEINHORST.

Carl v. Noorden und **Ilse Fischer**, *Über eine Harnsäurereaktion im Speichel.* Mit Hilfe der FOLINschen Rk. (Phosphorwolframsäure + Sodalsg.) läßt sich in jedem Speichel Harnsäure nachweisen. Quantitative Beststs. ergaben Spuren bis zu 10 mg Harnsäure in 100 ccm Speichel. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 1076. 25/9. Frankfurt a. M.)

BORINSKI.

L. Swiatopelk-Zawadzki, *Über Bakterienprotease in der Milch.* Bei den angestellten Verss. war eines der wichtigsten Erfordernisse die sorgfältigste Trennung des Milchserums von den Eiweißkörpern. Das Serum wurde anfänglich durch Zugabe von Essigsäure zur Milch u. Kochen bereitet, später wurde das Tetraserum II nach PFYL u. TURNAU (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **40**. 245; C. **1912**. II. 960) verwendet. Pepton wurde in dem klaren Serum mit der Biuretrk. nachgewiesen, indem 5 ccm Serum mit 1 ccm 1%ig. $CuSO_4$-Lsg. und 2 ccm 10%ig. NaOH versetzt wurden. Bei Besprechung der angestellten Verss. wird auf die einschlägige Literatur weitgehend bezug genommen und die Bedeutung des Gehaltes der Milch an peptonisierenden Bakterien im Hinblick auf dadurch veranlaßte Verdauungsstörungen (Säuglingssterblichkeit) erörtert. Die Ergebnisse der Verss. sind kurz zusammengefaßt: Frische, sterile Milch (37°) enthält kein Pepton. In Milch mit peptonisierenden Bakterien tritt Pepton auf. Die Eiweißspaltung erfolgt durch die Wrkg. hydrolytischer Enzyme (Hydrolysen), von denen die *Proteasen* die größte Bedeutung besitzen. Zahlreiche Bakterienarten, die besprochen werden, bilden Proteasen, die sogen. *Bakterienproteasen.* Die Milchsäurebakterien im engeren Sinne enthalten weder Protease, noch erzeugen sie solche. Der Peptonnachweis in freiwillig geronnener Milch kann nur durch die Ggw. von peptonisierenden Bakterien erklärt werden. Die Geschwindigkeit der Peptonbildung aus Eiweißkörpern unter der Einw. von Bakterienprotease steht in einem geraden Verhältnis zur Temp. bis 44°. Proteolytische Enzyme können sowohl durch Bakterien ohne Sporen, wie auch durch solche mit Sporen, durch Aerobier und Anaerobier erzeugt werden. Die B. von Peptonen schwankt nach Geschwindigkeit u. Menge für eine jede Bakterienart; sie hängt ab von der Bakterienmenge und den besonderen Merkmalen des jeweils untersuchten Stammes, die für eine u. dieselbe Art verschieden sein können. Die Koagulation der Milch ist für die Caseinhydrolyse nicht unentbehrlich, begünstigt sie auch nicht. Bei Zimmertemp. und etwas darunter, im Mittel bis 12°, wird die Wrkg. der Bakterienprotease bedeutend verlangsamt. Peptonabbau konnte bei allen darauf gerichteten Verss. in keinem Falle beobachtet werden. Alle untersuchten Bakterienarten erwiesen sich hinsichtlich ihrer proteolytischen Wrkg. auf

Eiweiß nur streng peptonisierend. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 161—70. 15/8. [8/6.*] Warschau. Chem.-bakteriolog. Lab. Leiter: SERKOWSKI.) RÜHLE.

I. Leitch, *Die Funktion des Hämoglobins bei Wirbellosen mit besonderer Bezugnahme auf Planorbis und Chironomus larvae.* In den genannten Molusken wurden während des Lebens unter möglichst geeigneten Bedingungen die Veränderungen des Blutfarbstoffs spektrographisch verfolgt. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung können hier nicht wiedergegeben werden. Es ergab sich, daß bei beiden untersuchten Arten das Hämoglobin eine für den Bedarf der Tiere ausreichende Menge O_2 nutzbar macht, wenn die O_2-Spannung so niedrig geworden ist, daß durch physikalische Lsg. der erforderliche Betrag nicht beschafft werden kann. Bei Planorbis ist die Art der Wrkg. die gleiche wie bei Wirbeltieren, nicht durch Speicherung von O, sondern durch einen ständigen Kreislauf von abwechselnd oxydiertem und reduziertem Blut zwischen Lunge und Geweben. Bei Chironomus wird O ständig an der Körperoberfläche gebunden und ständig an das Innere abgegeben, wobei der Herzschlag ein andauerndes Mischen und Austauschen von oxydiertem u. reduziertem Blut im Gang hält. In jedem Falle ist das Hämoglobin gerade in solcher Lsg. vorhanden, daß es fähig ist, die in Betracht kommenden niedrigen O_2-Spannungen auszunutzen. (Journ. of Physiol. **50**. 370—79. 6/9. Kopenhagen. Univ.-Lab. f. Zoophysiologie.) SPIEGEL.

V. H. Mottram, *Fettinfiltration der Katzenniere.* Die vom Vf. mit COOPE (Journ. of Physiol. **49**. 157; C. **1915**. II. 479) bei Kaninchen gefundenen Regeln über das Verhältnis der J-Zahlen von Nieren-, Leber- u. Depotfett erleiden bei der Katze eine Ausnahme. In wenigen Fällen, wo der Gehalt an Fettsäuren in der Niere sehr gering ist, übersteigt deren J-Zahl ein wenig die der Depotfettsäuren, stets bleibt sie aber erheblich niedriger als in denen der Leber. Die Fälle, in denen die Fettsäuren der Niere stärker gesättigt sind, erklären sich wahrscheinlich durch die experimentell gestützte Annahme, daß eine Infiltration mit im Blute kreisendem Fett stattgefunden hat. (Journ. of Physiol. **50**. 380—90. 6/9. Montreal. Physiol. Lab. d. Mc GILL Univ.) SPIEGEL.

Norman C. Lake, *Beobachtungen über das Wachstum von Geweben im Glase in Beziehung zum Ursprung des Herzschlages.* Aus Herzgewebe von Kaninchen (Embryonen oder jungen Tieren) wird nach dem Verf. von BURROWS-CARRELL reichliches Zellwachstum erhalten, an dem sich auch Pulsationen beobachten lassen. Die Zellen wurden bisher als fibroblastische betrachtet, weil sie niemals in den typischen gestreiften Herzzellen ähnliche überzugehen scheinen und keine Eigenpulsation zu beobachten war. Vf. konnte nun feststellen, daß sie zusammenziehbar sind und trotz Loslösung von jedem nervösen Einfluß in eigenem Rhythmus pulsieren, wenn sie unter geeignete Spannungsbedingungen versetzt werden. Sie müssen daher als Muskelzellen aufgefaßt werden. Durch diese Beobachtungen erhält die myogene Theorie des Herzschlages bei Säugetieren eine starke Stütze. (Journ. of Physiol. **50**. 364—69. 6/9. Patholog. Lab. der CHARING CROSS Hospital Medical school.) SPIEGEL.

Shigeshi Kakehi, *Vergleichende Untersuchungen über den respiratorischen Stoffwechsel bei leichter Muskelarbeit von normalen und anämischen Menschen.* Verss., im HAQUETschen Respirationsapp., dessen Anwendung für derartige Unterss. eingehend beschrieben wird, ergaben im Ruhezustand für anämische und n. Personen annähernd gleiche Werte der O_2-Aufnahme u. CO_2-Ausscheidung, bei leichter Muskelarbeit Ansteigen dieser Werte bei beiden Kategorien, aber deutlich stärker bei den

Anämischen, in der CO_2-Produktion noch etwas erheblicher, als in der O_2-Aufnahme. (Biochem. Ztschr. **76**. 248—74. 9/9. [9/5.] Bern. Physiolog. Inst. d. Univ. SPIEGEL.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen. XXIV.* **Henry B. Richardson**, *Wirkung innerer Sekrete, insbesondere von Schilddrüsensekret und Adrenalin, auf das überlebende Säugetierherz.* (Vgl. auch folg. Ref.) Schilddrüsenextrakte, sowie Thyreoglandol (vgl. S. 669) hatten keinerlei unmittelbare Wrkg. auf das isolierte, überlebende Säugetierherz. Thyreoglandol zeigte auch keinerlei schädliche Wrkgg. Die Wrkg. von Adrenalin wird durch kurz voraufgehende oder gleichzeitige Durchströmung des isolierten Herzens mit Schilddrüsenextrakt oder Thyreoglandol wesentlich verstärkt. Da Thyreoglandol eiweißfrei und fast jodfrei ist, geht aus den Ergebnissen der Unterss. hervor, daß eine der wichtigsten Leistungen des inneren Sekretes der Schilddrüse nicht an Eiweiß und Jod gebunden ist. (Ztschr. f. Biologie **67**. 57—82. 5/10. [5/4.] Bern. Physiolog. Inst. d. Univ. BORINSKI.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen. XXV.* **Shigeshi Kakehi**, *Fortgesetzte Untersuchungen über die Wirkungsweise von Schilddrüsensekret auf das überlebende Herz von normalen und schilddrüsenlosen Tieren.* Die Angaben von RICHARDSON (vgl. vorst. Ref.) bezüglich der Unwirksamkeit von Schilddrüsensekret auf das überlebende Säugetierherz und bezüglich der Verstärkung der Adrenalinwrkg. werden bestätigt. Das Herz von Kaninchen und Hunden, denen vorher die Schilddrüse vollständig entfernt worden war, ist ebenso wie das normale Herz befähigt, lange Zeit bei Durchströmung mit einer geeigneten Fl. (Tyrodelsg.) zu schlagen. Die Wrkgg. von Pituglandol und Adrenalin auf das überlebende Säugetierherz sind teilweise entgegengesetzter Art. Hieraus wird gefolgert, daß keineswegs beide Stoffe auf die Muskulatur des Herzens direkt wirken können. (Ztschr. f. Biologie **67**. 104—28. 5/10. [10/5.] Bern. Physiolog. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Caroline Towles, *Die tödliche Gabe von Arsenik für entmilzte Mäuse.* Da bei schweren Anämien die operative Entfernung der Milz als Teil der Behandlung stattfindet, danach aber oft noch anderweite Behandlung, u. a. mit As_2O_3, erforderlich ist, ist die Prüfung, ob diese Operation die Widerstandsfähigkeit gegen das Gift beeinflußt, von praktischer Bedeutung. Die Verss. an Mäusen u. auch an je einem Meerschweinchen in n. Zustande u. nach Milzentfernung zeigten nur geringe, innerhalb der Grenzen individueller Verschiedenheit liegende Abweichungen in der Empfänglichkeit beider Kategorien, jedenfalls keine Verminderung der Widerstandsfähigkeit durch die Operation. (Journ. of Pharm. and experim. Therap. **8**. 465—70. Aug. [26/6.] Abt. f. Medizin d. JOHNS HOPKINS Univ.) SPIEGEL.

J. Danysz, *Die Ursachen der nach Injektion von Produkten der Arsenobenzolgruppe beobachteten Störungen und die anaphylaktischen Krisen.* Alle Mono- oder Dinatriumverbb. der Arsenobenzolgruppe und die Arsenophosphorverbb. geben Trübungen und Ndd. in Ggw. von NaCl, Oxalaten, Carbonaten, Sulfaten und vor allem Phosphaten von Alkalien und Mg. Teils handelt es sich um katalytische Wrkg., teils aber um Verbb. Einige der Ndd. können sich in der gleichen Fl. wieder lösen, andere bleiben selbst im Überschuß von NaOH ungelöst. Ihre B. wird durch Ggw. von Blutserum, Zucker oder Glycerin in einigen Fällen verzögert oder verhindert, in anderen wieder beschleunigt. Bei der mehr oder weniger schnellen B. dieser Ndd. entsteht das gleiche Prod., das für Kaninchen mehr oder weniger giftig ist. Die Verschiedenheit der beobachteten Symptome läßt sich erklären durch die Unterschiede in dem örtlichen Auftreten des Nd.; diese müssen ihrerseits abhängen von dem Gehalt des Blutes an gewissen Salzen in Darm-

schleimhaut, Haut, Niere, Gehirn, Lunge; in dieser muß CO_2 eine bedeutsame Rolle spielen. Die Erscheinungen, die nach intravenöser Injektion von Luargol beobachtet wurden, gleichen durchaus denen bei anaphylaktischen Krisen. In beiden Fällen ist die B. von Ndd. dafür verantwortlich zu machen, wie denn auch in beiden die gleichen Mittel zur Verhütung dienen, wie ROUX u. BEZREDKA für die Anaphylaxie, MILIAN für die „nitritoiden" Krisen gezeigt haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 246—48. 4/9. [21/8.*].) SPIEGEL.

George Baehr und **Ernst P. Pick**, *Über den Angriffspunkt der Blutdruckwirkung der Phenolbasen.* Es wurden an enthirnten Katzen unter künstlicher Atmung Verss. mit *p-Oxyphenyläthylamin* (*Tyramin*), *p-Oxyphenyläthyldimethylamin* (*Hordenin*), *p-Oxyphenylbutyldimethylamin*, *p-Oxyphenylbutylamin* u. anderen Phenolbasen (Präparate von J. VON BRAUN) angestellt. Die genannten erwiesen sich als besonders wirksam für Blutdrucksteigerung, die aber hier im Gegensatz zu Adrenalin und den analogen Ketobasen hauptsächlich zentral, an dem gegen Nicotin empfindlichen Ganglienapp., angreift. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **80**. 161 bis 163. 14/9. Wien. Pharmakolg. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

H. B. Myers, *Kreuzweise Toleranz. Veränderte Empfänglichkeit gegen Kodein, Heroin, Cannabis indica und Chloralhydrat bei Hunden, die eine erworbene Toleranz für Morphin haben.* Die an Morphin gewöhnten Hunde zeigten deutliche Toleranz auch gegenüber Kodein und Heroin, soweit die Wrkgg. auf das Atmungszentrum in Betracht kommen, geringe in bezug auf die Einw. auf diejenigen Gewebe, die das Gleichgewicht beherrschen. Die Darmperistaltik wird bei solchen Hunden durch Kodein oder Heroin gesteigert. Dagegen zeigten auch an große Morphingaben gewöhnte Hunde keine Kreuztoleranz gegen Cannabis indica oder Chloralhydrat. Es ergibt sich also, daß solche gegenseitige Toleranz zwischen nahe verwandten Substanzen bestehen kann, sich aber nur bzgl. derjenigen Funktionen äußert, auf die die Substanzen eine gemeinsame auswählende Wrkg. haben, woraus zu schließen ist, daß nur die in gleicher Weise beeinflußbaren Organe an dieser Art Toleranz beteiligt sind. (Journ. of Pharm. and experim. Therap. **8**. 417—37. Aug. [26/5.] Research Labb. der New York University u. des Bellevue Hospital Medical College u. Medical School of the Univ. of Oregon.) SPIEGEL.

David I. Macht, S. L. Johnson und **H. J. Bollinger**, *Über die periphere Wirkung der Opiumalkaloide. Einwirkung auf die Endigungen der Empfindungsnerven.* In derselben Weise, wie MACHT mit N. B. HERMAN u. CHARLES S. LEVY (Journ. of Pharm. and experim. Therap. **8**. 1; C. **1916**. I. 764) die analgetische Wirksamkeit der Opiumalkaloide bei innerer Darreichung, haben Vff. sie bei äußerer Anwendung ermittelt, nachdem Verss. mit Cocain die Verwendbarkeit des Verf. auch für diesen Zweck bestätigt hatten. Alle untersuchten Opiumalkaloide erhöhten an den verschiedenen Haut- u. Schleimhautstellen deutlich den Schwellenwert der Schmerzempfindlichkeit, u. zwar in der Reihenfolge *Papaverin* —> *Narkotin* —> *Morphin* —> *Narcein* —> *Kodein* —> *Thebain* mit abnehmender Wrkg. *Pantopon* ist auch in dieser Richtung wirksamer, als einer Summierung der Wrkgg. der Einzelalkaloide entspricht. (Journ. of Pharm. and experim. Therap. **8**. 451—63. Aug. [26/6.] Pharmakol. Lab. d. JOHNS HOPKINS-Univ.) SPIEGEL.

Hermann Führer, *Pharmakologische Untersuchungen über die Wirkung des Hypophysins.* (*Zugleich eine Erwiderung.*) Verff. von BAUDOUIN (Compt. rend. Soc. Biol. **74**. 1138) und von BOUIN und ANCEL (ebenda **76**. 62. 110) zur Isolierung wirksamer Substanzen aus der Hypophyse lassen nur einen Teil davon

gewinnen. Dagegen zeigte sich im Gegensatze zu POPIELSKI (Berl. klin. Wchschr **1913**. 1156), daß die hauptsächliche Wrkg. der Hypophyse auf Gebärmutter, Blutdruck und Atmung an die Basen der Phosphorwolframsäurefällung gebunden ist und daß besonders das von den Höchster Farbwerken hergestellte Hypophysin in der Wrkg. auf den Rattenuterus fast völlig gleichwertig der entsprechenden Menge des zur Herst. benutzten Extraktes ist. Besonders eingehend werden die Ausführungen von GUGGENHEIM (Biochem. Ztschr. **65**. 189; C. **1914**. II. 1201) kritisiert. Die von diesem angegebene Ähnlichkeit der Wrkg. mit derjenigen von *Pilocarpin* und *Cholinestern* besteht nur oberflächlich. Genauerer Vergleich ergibt durchgreifende qualitative und quantitative Unterschiede der Wrkgg. auf die verschiedenen Organe. Ein solcher besteht namentlich darin, daß die genannten Substanzen schon durch geringste Gaben *Atropin* antagonistisch beeinflußt werden, Hypophysin aber nicht. Schlüsse auf die Konstitution des Hypophysins auf Grund jener angeblichen Wirkungsähnlichkeit sind daher hinfällig. (Biochem. Ztschr. **76**. 232 bis 247. 9/9. [9/5.] Königsberg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Ernst P. Pick und **Richard Wasicky**, *Zur pharmakologischen Analyse des Emetins.* Nachdem WINDAUS und HERMANNS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1470; C. **1914**. I. 2186) im Emetin einen Dimethoxyisochinolinring, wie im Papaverin, nachgewiesen hatten, lag es nahe, zu prüfen, ob jenem auch die anderen Isochinolinderivaten eigentümlichen Wrkgg. auf glatte Muskulatur zukommen. Das benutzte Präparat wnrde von Verff. aus Rio-Ipecacuanha nach dem Verf. von O. KELLER (Arch. der Pharm. **249**. 512; C. **1911**. II. 1737) dargestellt. Es ergab sich, daß Emetin die glatte Muskulatur der Gefäße des Frosches und der Säugetiere lähmt, ferner die Muskulatur des Verdauungskanals bei Kaninchen, Katzen und Ratten (in größeren Dosen auch den Froschpylorus), die Bronchialmuskulatur bei Meerschweinchen u. Kaninchen, die Muskulatur des trächtigen Meerschweinchenuterus und die des Froschherzens, schließlich auch Protozoen. Der Angriffspunkt der lähmenden Wrkg. ist kein nervöser, sondern ein rein muskulöser, jenseits der peripheren Nervenendigungen gelegener. Alle untersuchten, die glatte Muskulatur durch Erregung der Nervenendigungen beeinflussenden Gifte (*Adrenalin*, *Pilocarpin*, *Pituitrin*, *Histamin*) versagen vollkommen oder wirken bedeutend schwächer nach Anwendung von Emetin. $BaCl_2$ hebt die Emetinlähmung auf, wie umgekehrt Emetin die Ba-Wrkg. beseitigen kann. Als besonders beweisend wird die völlige Reaktionslosigkeit des mit Emetin behandelten glatten Muskels gegenüber dem konstanten elektrischen Strom hervorgehoben. — In der lähmenden Wrkg. stellt sich Emetin völlig an die Seite der Opiumalkaloide *Papaverin* u. *Narcotin*, denen gleichfalls, im Gegensatz zu Morphin, die Wrkg. auf *Protozoen* in hervorragendem Maße zukommt, ferner zum Chelidonin (vgl. HANZLIK, Journ. Pharm. Therap. **7**. 63; C. **1916**. I. 71) und, wie Vff. fanden, den ihrer chemischen Natur nach unbekannten wirksamen Bestandteilen der *Uzara*. Andere Isochinolinderivate, wie Hydrastinin, können dagegen völlig entgegengesetzte Wrkgg. ausüben. — In kleinen Mengen erregt Emetin die Peristaltik des Froschpylorus und des Säugetierdarms, wohl infolge nervöser Einflüsse, wie sie bei Auslösung des Brechaktes auf reflektorischem Wege stattfinden. — Neben der Bronchialmuskulatur scheinen am empfindlichsten Gefäßmuskulatur und Herz, woraus sich die schweren Erscheinungen bei Emetinvergiftung der Säugetiere erklären, und was Aufmerksamkeit bei der neuerdings in größerem Maßstabe geübten Verwendung gegen Amöbendysenterie fordert. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **80**. 147—60. 14/9. Wien. Pharmak. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Johannes Biberfeld, *Über die Beziehung der Nebenniere zur Piqûre.* (*Ein Beitrag zur Kenntnis der Suprareningewöhnung.*) Kaninchen wurden durch wieder-

nolte Injektionen von Suprarenin an dieses gewöhnt; eine weitere Injektion erzeugt dann entsprechend den Angaben von POLLAK (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 64. 415; C. **1911**. I. 1437) trotz Hyperglykämie keine Glykosurie. Ebenso wirkte der in diesem Zustande beigebrachte Zuckerstich bezüglich der Glykosurie negativ, bezüglich Hyperglykämie mäßig, während Phlorrhizin schon in verhältnismäßig geringer Gabe Glykosurie hervorrief. Der Suprareningehalt der Nebennieren so gewöhnter Tiere war in 2 von 3 untersuchten Fällen deutlich vermindert. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **80**. 164—72. 14/9. Breslau. Pharmak. Inst. d. Univ.)

SPIEGEL.

Martin Jacoby, *Studien zur allgemeinen Vergiftungslehre.* Um zu einer Analyse der Bakterienfunktionen zu gelangen, kann man sich die Bakterien vereinfacht als Organismen vorstellen, die mit Hilfe von in ihnen vorhandenen Wirkungsfaktoren, Fermente genannt, chemische Substanzen verändern. Ihre Lebenstätigkeit spricht sich darin aus, daß sie diese Fermente dauernd selbst durch chemische Prozesse bilden, daß sie sich aus dem umgesetzten chemischen Material erhalten und durch Fortpflanzung neu bilden können. Demgemäß kann man 3 Typen von Vergiftungsmöglichkeiten unterscheiden: 1. Ein Gift hebt, ähnlich wie eine mechanische Einw., die grobe Struktur der Zelle auf, vernichtet damit dauernd Weiterbestand und Fortpflanzung. — 2. Gifte hemmen nur die Fortpflanzung, ohne sie dauernd zu zerstören, und gleichzeitig die B. der Fermente (theoretisch getrennte Dinge, die aber nach den vorliegenden Verss. einheitlich erscheinen). — 3. Spezifische Gifte, die mit den fertigen Fermenten in direkte chemische Rk. treten und dadurch ihre Wirksamkeit ausschalten.

Zur Klärung dieser Fragen wurden Verss. angestellt einerseits an der früher Biochem. Ztschr. **74**. 109; C. **1916**. I. 1176) benutzten Kultur *harnstoffspaltender Bakterien*, andererseits an *Sojaurease*. Als Gift wurde zunächst $HgCl_2$ benutzt wegen der von HATA (Biochem. Ztschr. **17**. 156; C. **1909**. I. 1895) festgestellten Tatsache, daß seine hemmende Wrkg. auf Enzyme durch Mittel, die das Hg zu fällen oder in nicht dissoziierbare Verbb. überzuführen vermögen, aufgehoben werden kann. Nachdem sich *KCN* als ein solches reaktivierendes Mittel erwiesen hatte, wurde auch dieses geprüft und schließlich unter der Annahme, daß gerade die Fähigkeit, mit KCN komplexe Verbb. zu liefern, das $HgCl_2$ zum Fermentgift mache, *NiO*.

Die Verss. ergaben folgendes: A. Bei der Sojaurease: Das Ferment wird schon durch die geringsten Mengen von $HgCl_2$ unwirksam (durch Konzentration 1 : 1000000 noch vollständig, Steigerung der Fermentwirkung konnte auch bei noch wesentlich geringeren Konzentrationen nicht festgestellt werden). Die so unwirksam gewordene Urease konnte auch nach geraumer Zeit noch durch KCN reaktiviert werden. Von diesem allein vermindern erst sehr große Mengen (Konzentration ungefähr 1 : 300) die Fermentwrkg., ohne sie ganz aufzuheben, mittlere steigern sie deutlich. NiO, obwohl in W. unl., inaktiviert die in Lsg. befindliche Urease, die dann nach völliger Trennung von ungel. NiO-Pulver ebenfalls durch KCN vollständig reaktiviert werden kann. *Glykokoll* reaktiviert nicht die durch $HgCl_2$, wohl aber die durch NiO inaktivierte Urease; hierbei sind schon erheblich kleinere Mengen wirksam, als diejenigen, die beim aktiven Ferment die früher gefundene Auxowirkung (JACOBY und UMEDA, Biochem. Ztschr. **68**. 23; C. **1915**. I. 684) hervorrufen. Auch durch $Hg(CN)_2$ inaktiviertes Ferment kann durch KCN reaktiviert werden. — B. Bei den Bakterien, die, wie noch festgestellt wurde, ihre spaltende Wrkg., ebenso wie die Sojaurease, spezifisch gegenüber Harnstoff, nicht gegenüber Methylharnstoff, Thioharnstoff oder Acetamid entfalten: Sowohl $HgCl_2$ als KCN wirken inaktivierend, beide in kleinsten Dosen nicht steigernd.

Demgemäß werden auch durch $HgCl_2$ inaktivierte Bakterien durch KCN nicht reaktiviert. Die inaktivierenden Mengen der Gifte töten die Bakterien nicht ab. Nach diesen Verss. erscheinen nur $HgCl_2$ und NiO als eigentliche Fermentgifte (Gruppe 3), KCN aber als ein solches, das nur die B. von Ferment hindert (Gruppe 2). Die Inaktivierung des Ferments durch die beiden ersten wird dahin gedeutet, daß sie Komplexverbb. mit den Fermenten bilden. (Biochem. Ztschr. 76. 275—96. 9/9. [18/5.] Berlin. Biochem. Lab. d. Krankenhauses Moabit.) SPIEGEL.

David Marine und **J. M. Rogoff**, *Die Aufnahme von Kaliumjodid durch die Schilddrüse in vivo nach seiner intravenösen Einführung in konstanten Mengen.* Bericht über Verss. an 33 Hunden, meist mit stark vergrößerten Schilddrüsen. Nach Entfernung eines Drüsenlappens zur Kontrolle (vgl. MARINE, Journ. of Biol. Chem. **22**. 547; C. **1916**. I. 24) wurden jedesmal 50 mg KJ in 1 ccm W. in die innere Jugularis oder einen ihrer Äste unterhalb des Schilddrüsenbezirkes eingeführt. Die Tiere wurden in wechselnden Zeiten, 5 Minuten bis 30 Stdn., nach der Injektion getötet und untersucht. Mit Ausnahme von 4 Verss. von 5, bezw. 10 Minuten Dauer waren vorher die Nierengefäße unterbunden worden. — Die Ergebnisse zeigen, daß kein Unterschied im Prozentsatz absorbierten Jods zwischen der Schilddrüse in vivo und der in vitro (vgl. MARINE u. FEISS, Journ. Pharm. Therap. **7**. 557; C. **1916**. I. 673) besteht. In beiden Fällen erfolgt die Aufnahme durch die Drüse annähernd augenblicklich, so daß eine Zunahme des J-Gehaltes in ihr schon nach mehr als 5 Minuten nicht mehr festzustellen ist. Infolgedessen kann auch der Verlust durch die Niere vernachlässigt werden; unter sonst gleichen Umständen ist die Aufnahme mit und ohne Unterbindung der Nierengefäße gleich stark. Bzgl. des Umfanges der Drüse und ihres physiologischen Betätigungszustandes ergaben die Verss. am lebenden Tiere den gleichen Einfluß auf die J-Absorption wie an der überlebenden Drüse. Leber und Milz zeigten auch in beiden Fällen keine Zurückhaltung von J. (Journ. Pharm. Therap. **8**. 439—44. August. [15/6.] Western Reserve University. H. K. CUSHING Lab. f. experim. Medizin.) SPIEGEL.

E. Salkowski, *Die Ausscheidungsform der arsenigen Säure und Arsensäure.* (*Erwiderung auf die gleichnamige Arbeit von G. Joachimoglu.*) JOACHIMOGLU (S. 409) hat nicht bewiesen, daß die Angabe des Vfs. über das verschiedene Verhalten von mit Arsenit oder Arseniat versetztem alkal. Kaninchenharn und des nach As-Einführung entleerten unrichtig sei. Diese Angabe wird durchaus aufrecht erhalten, und Vf. sieht dafür vorläufig nur die Erklärungsmöglichkeit, daß der Harn im zweiten Falle einen mehr oder weniger großen Teil des As in organischer Verb. enthält; man müßte sonst die durch nichts begründete Hypothese aufstellen, daß der Harn nach As-Zufuhr eine ganz andere Zus. habe als normaler. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **80**. 231—34. 14/9. Berlin.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Bordas, *Die entrahmte Milch.* Vf. hat von neuem die Zweckmäßigkeit einer Regelung des Verkaufes von entrahmter Milch geprüft, wobei er die chemischen und biologischen Eigenschaften der entrahmten Milch, deren Nährwert, sowie die Erfordernisse der Ernährung, insbesondere der Säuglinge, erörtert. Es wird schließlich auf die Schwierigkeiten des Nachweises eines Zusatzes von entrahmter Milch zur Vollmilch hingewiesen u. empfohlen, den Verkauf von entrahmter Milch nicht zu gestatten. (Ann. des Falsifications **9**. 146—56. April—Mai.) DÜSTERBEHN.

Ch. Porcher, *Zweiter Bericht über die Frage, wie die Schlußfolgerungen aus der chemischen Analyse einer Milch auszudrücken sind.* Die von einer Kommission studierte Frage betrifft die Wässerung der Milch, die Entrahmung der Milch und die Wässerung entrahmter Milch. Es wird empfohlen, stets den Gehalt der betreffenden Milch an Fett und fettfreier Trockensubstanz u. die Summe der beiden Werte anzugeben, unter Gegenüberstellung der entsprechenden Werte einer reinen Vergleichsprobe, und sodann den Grad der Wässerung, Entrahmung oder Wässerung + Entrahmung zu berechnen. In den Fällen, wo eine Vergleichsprobe von einer Milch nicht vorhanden ist, sollte bei Wässerung oder Entrahmung allgemein angegeben werden, daß die fragliche Milch unverkennbar die Eigenschaften einer gewässerten (oder entrahmten) Milch besitze, daß es aber beim Fehlen einer reinen Vergleichsprobe unmöglich sei, den Umfang der Verfälschung genau anzugeben. (Ann. des Falsifications **9**. 156—69. April—Mai.) DÜSTERBEHN.

Rievel, *Ungewöhnliche Beschaffenheit von Schweinefett.* Es wird über ein nach äußerer Beschaffenheit, Zus. und Kennzahlen ganz ungewöhnliches Schweinefett berichtet; das Fett stammt von einem Schwein, das mit verdorbenem Maisschrot gefüttert worden war. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 178—81. 15/8. [26/6.] Hannover. Patholog.-anat. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) RÜHLE.

M. Vuk, *Höchster und niedrigster Gehalt der ungarischen Weine an einzelnen Bestandteilen.* Die Werte stammen von den seit dem Jahre 1900 untersuchten zahlreichen (gegen 1000 Proben jährlich) Weinen; es sind nur gesunde Weine ganz zuverlässiger Herkunft berücksichtigt worden. Es wurden gefunden:

	Höchster	Niedrigster
Alkohol, Raumprozente	4,83	18,44
Gesamtsäure als Weinsäure, g in 100 ccm	0,30	1,53
Extrakt, g in 100 ccm	1,42	33,73
Zuckerfreier Extrakt, g in 100 ccm	1,42	9,61
Glycerin, g in 100 ccm	0,29	1,92
Asche, g in 100 ccm	0,09	0,91
P_2O_5, g in 100 ccm	0,005	0,153

Außerdem werden noch gegeben die Analysen der Weine mit den höchsten u. niedrigsten Werten u. die Gehaltsschwankungen in den einzelnen Jahren. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 227—29. 1/9. [15/7.] Budapest.) RÜHLE.

A. v. Sigmond und **M. Vuk**, *Über die Zusammensetzung und den Calorienwert einiger Speisen.* Vff. geben in Tabellen angeordnet die chemische Zus., den Wärmewert und die Marktpreise für Eiweiß u. Calorien einiger tierischer (Fleisch, Wurst, Fett) u. pflanzlicher Rohstoffe (Weizenmehl u. -grieß, Kartoffeln, Gerstengrütze, Farhonya, Linsen, Kraut), ferner Zus. und Wärmewert zubereiteter Fleischspeisen (einschließlich Angaben über die Veränderungen der Zus. beim Kochen) u. anderer Speisen, sowie ganzer Gerichte (Mittagessen). Die Unterss. wurden an den Erzeugnissen der Küche der Technischen Hochschule in Budapest ausgeführt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 216—26. 1/9. [10/7.] Budapest. Agrikulturchem.-technolog. Lab. d. Techn. Hochschule.) RÜHLE.

A. Tschirch, *Warum schwankt bei gewissen Drogen der Aschegehalt in so weiten Grenzen?* Die großen Schwankungen im Aschegehalt gewisser Drogen sind

auf die Ggw. von Haaren, besonders von Drüsenhaaren, zurückzuführen, welch geradezu als Staubfänger wirken. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **54**. 461—63. 24/8.

DÜSTERBEHN.

Maurice Sirot und **Georges Joret**, *Untersuchung über verschiedene Zichorien sorten des Handels.* Vff. berichten über die Unters. der seit Kriegsbeginn in Handel befindlichen Zichoriensorten, verfälschte Zichorien, Ersatzprodd. und zu Verfälschung der Zichorie dienende Substanzen. In der Hauptsache wird übe Mangel an Sorgfalt in der Herst. der Zichorien geklagt, eine Erscheinung, die au den plötzlichen Mangel an Material zurückzuführen ist, aber wieder zu verschwinde beginnt. (Ann. des Falsifications **9**. 48—63. Febr.—März.) DÜSTERBEHN.

G. Benz, *Über Ersatzmittel.* Angaben über Bezeichnung, Hersteller und Be zugsquelle, Zus. und Herstellungswert und Verkaufspreis zahlreicher, auf den Nahrungsmittelmarkte vorkommender Ersatzmittel, sowie von Waschmittel-(Seife-Ersatzmitteln. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **22**. 241—47. 30/8. [15/8.] Heilbronn. Chem. techn. Lab. u. städt. Unters.-Amt.) RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

J. Odstrčil, *„Perkaglycerin Winkel" als Glycerinersatz in der Dermatologie* Perkaglycerin hat sich als Gleitmittel für Katheter und Bougies, für kosmetische Zwecke und bei einer großen Zahl von Hautaffektionen gut bewährt. (Medizinische Klinik **12**. 927—28. 27/8. Olmütz. K. K. Reservespital und dermatolog. Abt. der mährischen Landeskrankenanstalt; Sep. v. Vf.) BORINSKI.

Ed. Bonjean, *Chemische Untersuchung einiger vom Arzneihandel gelieferter Aspirintabletten.* Von 10 verschiedenen Handelsmarken erwiesen sich 7 als tadel los, eine Marke ohne Angabe des vorhandenen Aspiringehaltes enthielt nur 0,05 g zwei andere Muster enthielten überhaupt kein Aspirin. (Ann. des Falsifications **9** 169—75. April—Mai.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich, *Pharmazeutische Spezialitäten und Geheimmittel.* Halbjahrsbericht über das obige Gebiet. Im C. a. a. O. noch nicht erwähnt sind: *Kratalgin*, ein Mittel gegen Kopfschmerz, ist nach Mitteilungen der Höchster Farbwerke eine Nachahmung des Algocratins, einer Mischung von Kaffein, Phenacetin u. Pyramidon. — *Puhlmanns Tee*, Loffatee gegen Geschlechtskrankheiten, soll nichts anderes als der alte Holztee sein. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 285—88. 25/7. Göttingen.)

DÜSTERBEHN.

A. Heiduschka und **J. Schmid**, *Die chemischen Vorgänge bei der Herstellung des Opiumextraktes unter besonderer Berücksichtigung des Deutschen Arzneibuches 5.* Es wurden aus je 50 g Opium mit 11,70% Morphin, 7,34% Narkotin und 1,57% Kodein nach der Vorschrift des D.A.B. Extraktionsfll. bereitet und diese entweder auf dem Wasserbade unter ständigem Rühren (I.) oder im Vakuum bei 55° (II.) bezw. 70° (III.) oder auf dem Wasserbade ohne Rühren (IV.) zur Trockne eingedampft. Extrakt I. enthielt 21,82% Morphin, 2,26% Narkotin, 1,13% Kodein, Extrakt II. 23,89% Morphin, 2,56% Narkotin, 1,17% Kodein, Extrakt III. 23,89% Morphin, 2,40% Narkotin, 1,25% Kodein, Extrakt IV. 22,40% Morphin. Extrakt I. u. IV. waren in W. trübe, Extrakt II. u. III. nahezu völlig klar löslich.

Die Verss. zur Aufklärung des verschiedenen Morphingehaltes und der verschiedenen Löslichkeit der 4 Extrakte führten zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Angaben des D.A.B. 5 über die Konsistenz der Extrakte sind ungenau. Die An-

gabe eines bestimmten Wassergehaltes innerhalb gewisser entsprechender Grenzen dürfte sich empfehlen. — 2. Zur Best. von Narkotin u. Kodein im Opium bewährt sich am besten die v. d. Wielensche Methode. Die von E. Caspar angegebene Modifikation der v. d. Wielenschen Kodeinbest. ist keine Verbesserung. — 3. Eine etwas weitläufige Bestimmungsmethode des Kodeins ist die von A. Andrews; sie gibt gute Resultate u. eignet sich besonders für Kontrollbestst. — 4. Die Bestimmungsmethode des Narkotins von Shimoyama ist unbrauchbar. — 5. Der nach der Vorschrift des D.A.B. V hergestellte Opiumextrakt zeigt einen geringeren Morphingehalt als das im Vakuum bereitete. — 6. Die im Vakuum hergestellten Extrakte unterscheiden sich vorteilhaft durch eine klare Löslichkeit in W. von den nach dem D.A.B. bereiteten. — 7. Die trübe Löslichkeit eines auf dem Wasserbade bereiteten Opiumextraktes beruht nicht, wie Carles angibt, auf Beimengungen von Harz, sondern auf der Ggw. von Huminsubstanzen. Die B. dieser Huminstoffe kann bei entsprechender Oxydationsmöglichkeit sogar bis zu einer festen Abscheidung kommen. — 8. Der geringere Morphingehalt eines auf dem Wasserbade bereiteten Opiumextraktes beruht auf der Einw. des Luftsauerstoffs auf das Morphin; dieses wird aller Wahrscheinlichkeit nach mit Hilfe der Oxydasen zu verschiedenen Prodd. oxydiert, von denen das Oxydimorphin in so hergestellten Extrakten nachgewiesen werden konnte. — 9. Die Oxydation des Morphins wird wesentlich begünstigt durch ein starkes Umrühren beim Eindampfen des Opiumextraktes. Es empfiehlt sich daher, bei der Extraktbereitung auf dem Wasserbade nur so viel zu rühren, als zur Verhinderung der B. einer Haut auf der Oberfläche der Fl. unbedingt notwendig ist. — 10. Ein fortwährendes Umrühren, wie es das D.A.B. V verlangt, hat die B. von größeren Mengen Huminstoffen zur Folge. — 11. Unter den Oxydationsprodd. des Opiumextraktes konnte „umgewandeltes" Morphin, wie es Marquis beschreibt, nicht festgestellt werden. (Arch. der Pharm. **254**. 397—400. 23/8.; 401—22. 12/9. [Juli]. Würzburg.) Düsterbehn.

Agrikulturchemie.

F. W. Neger, *Über die Ursachen der für akute Rauchschäden charakteristischen Fleckenbildung bei Laubblättern.* Der Vorgang der Rauchschädenfleckenbildung zerfällt in 2 Teilprozesse: 1. Durch die sauren Gase (SO_2) werden die Zellen so weit geschädigt, daß sie früher oder später absterben; 2. die getöteten Gewebspartien erfahren durch das Sonnenlicht eine Verfärbung; die letztere ist ein postmortaler Vorgang. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **34**. 386—91. 27/7. Bot. Inst. Forstakad. Tharandt.) Schönfeld.

T. Goodey, *Weitere Beobachtungen über Protozoen im Verhältnis zu Bodenbakterien.* Vf. hat früher (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **88**. 437) gezeigt, daß die bisherigen Verss. über den Einfluß zugefügter Protozoen auf den Bakteriengehalt des Bodens kein klares Ergebnis liefern konnten, da die mit jenen eingeführten großen Mengen Bakterien die ursprüngliche Bakterienflora stören müssen. Er hat nun versucht, diese Fehlerquelle zu beseitigen, indem er Protozoen benutzte, die durch Ausnutzung ihrer freien Beweglichkeit unter dem Einflusse elektrischen Stromes aus der bakterienreichen Fl. in durch Berkefeldfilter filtrierte Lsg. übergeführt und so bakterienarm geworden waren, oder Amöbencysten, die durch Züchtung aus einer einzelnen und schließlich durch Behandlung mit verd. HCl nach einem Verf. von Cropper und Drew bakterienfrei gemacht waren. Auch mit solchen Impfungen ließ sich kein positives Ergebnis für eine Beschränkung des Bakterienwachstums gewinnen. Dagegen fand sich ein solches, wenn 5% un-

behandelter Boden teilweise sterilisiertem zugefügt wurden. Gleichzeitig mit dem nach anfänglichem Wachsen eintretenden Fall der Bakterienzahl, wie er aus Verss. von RUSSELL und HUTCHINSON bekannt ist und vom Vf. bestätigt wird, wächst die Zahl der Protozoen. In den vorliegenden beiden Verss. wurde speziell eine kleine Amöbe der Limaxgruppe festgestellt, die jedesmal zu dem betreffenden Zeitpunkte von recht verschiedenen Anfangszahlen und, wohl infolgedessen, in sehr verschiedener Zeit, auf annähernd 30000 für 1 g Boden sich vermehrt hatte. Auch einige andere, größere Formen zeigten Vermehrung. Wahrscheinlich muß für einen gegebenen Boden eine bestimmte Vermehrung der Protozoenzahl stattgefunden haben, ehe deren vermindernder Einfluß auf die Bakterien sich geltend machen kann. Der Zusatz der Protozoen in unbehandeltem Boden scheint nötig, um ihnen ein geeignetes Medium für Wachstum und Vermehrung zu sichern. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **89**. 297—314. 1/8. [16/3.] Birmingham. Research Lab. of Agricultural Zoology der Univ.) SPIEGEL.

Alexander Kossowicz, *Die Züchtung der Hefe in ammoniumhaltigen Zuckerlösungen und ihre Verwendung als Futtermittel.* Vf. erinnert, daß er bereits 1901 Verss. über die Ernährung und Vermehrung von Hefe mit Zucker und NH_4-Salzen ausgeführt hat. (Chem.-Ztg. **40**. 804. 20/9. Purkersdorf b. Wien.) SCHÖNFELD.

A. J. Carlson, L. Hektoen und **E. R. Le Count**, *Fütterungsversuche weißer Ratten mit Handelsglucose.* Die tägliche Zugabe von *Handelsglucose* in Mengen von 2,5—3,5 g pro Kilo Körpergewicht zu der Nahrung weißer Ratten, während der Dauer von 6 Monaten ergab keinen außergewöhnlichen Einfluß weder im günstigen, noch im ungünstigen Sinne auf die Tiere, gemessen an dem Wachstum, Immunitätsrkk. und dem Verhalten der Organe. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 930—36. April. [12/2.] Chicago. Dept. of Physiology of the Univ. of Chicago, the Memorial Inst. of Infections Diseases, and Rush Medical School.) STEINHORST.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Rinne, *Zur Krystallstereochemie. I.* Die aus den Röntgenogrammen nach dem Vorgange der beiden BRAGG (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **89**. 277; C. **1913**. II. 1844) und vieler anderer für verschiedene Mineralien hergeleiteten Darstst. für die Gruppierung der Atome werden vom Vf. als krystallstereochemische Formeln bezeichnet u. ausgewertet. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Wiedergegeben sei an dieser Stelle folgende Definition: „Das Charakteristicum des krystallinen Zustandes ist die dreidimensional periodische und damit geradlinige Anordnung gleicher Partikel, verbunden mit der Fähigkeit beliebig ausgedehnter Weiterführung des Baues in der nämlichen Periodizität durch den Wachstumsvorgang.“ Die Kombination dieser Kennzeichen fehlt dem Amorphen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **96**. 317—52. [24/5.] Leipzig.) ETZOLD.

Paul Pfeiffer, *Die Krystalle als Molekülverbindungen.* II. (I. Mitt.: Ztschr. f. anorg. Ch. **92**. 376; C. **1915**. II. 579.) Vf. gibt zunächst eine Darlegung der Grundzüge der Koordinationslehre der Molekülverbb. und untersucht dann die Frage, inwieweit die Koordinationslehre in ihrer jetzigen Gestalt ausreicht, das bisher über Krystallstruktur vorliegende Tatsachenmaterial zu deuten. Im *Zinkblende*krystall liegt ein hochmolekulares Doppelsulfid $[ZnS]_n$ vor, das nach den Regeln der Koordinationslehre aufgebaut ist. In diesem Krystall sind 2 verschiedene Arten von Radikalen anzunehmen: negative der Formel $[ZnS_4]$, denen

die der Sulfosalze entsprechen, und positive $[SZn_4]$, deren Analoga die Radikale der Sulfonium- und Ammoniumsalze sind. Der *Kochsalz*krystall ist in ähnlicher Weise als hochmolekulares Doppelchlorid $[NaCl]_n$ aufzufassen; während beim ZnS-Krystall Metall und Metalloid die Koordinationszahl 4 haben, ist sie beim NaCl-Krystall 6. Dem NaCl schließen sich in struktureller und sterischer Hinsicht *Sylvin*, *KBr* und *KJ* an. Im *Flußspat*krystall kommt dem Fluor die Koordinationszahl 4, dem Calcium die Koordinationszahl 8 zu gemäß den Symbolen $[FCa_4]$ und $[CaF_8]$. *Kupfer* und *Silber* besitzen im metallischen Zustand die Koordinationszahl 12 ($[CuCu_{12}]$ und $[AgAg_{12}]$). Die gleiche Koordinationszahl 12 tritt auch anscheinend in den *Amalgamen* $[KHg_{12}]$, $[RbHg_{12}]$, $[SrHg_{12}]$ und $[BaHg_{12}]$ in Erscheinung. Die Koordinationszentren brauchen nicht immer Elementaratome zu sein, sondern es können neben Atomen auch Atomgruppen als Koordinationszentren auftreten. Im *Anhydrit*krystall sind z. B. die komplexen Radikale $[Ca(SO_4)_6]$ und $[(SO_4)Ca_6]$. Während die Gruppierung von Atomen und Atomgruppen um Einzelatome symmetrisch ist, läßt sich voraussehen, daß die Lagerung um Atomgruppen im allgemeinen nicht vollständig symmetrisch sein wird. Ein Fall, in dem trotz Vorhandenseins von Atomgruppen der Krystall dem regulären System angehört, liegt im *Pyrit* vor, dessen Krystall die komplexen Radikale $[Fe(S_2)_6]$ und $[(S_2)Fe_6]$ enthält. Das Mol. FeS_2 ist ein Analogon zum BaO_2-Mol.; das Fe ist in ihm zweiwertig entsprechend der Formel $Fe<\begin{smallmatrix}S\\|\\S\end{smallmatrix}$ oder $Fe{=}S{=}S$, und nicht vierwertig. Im hexagonal-rhomboedrischen *Calcit* hat man die beiden komplexen Radikale $[Ca(CO_3)_6]$ und $[(CO_3)Ca_6]$, die den Radikalen $[Ca(SO_4)_6]$ und $[(SO_4)Ca_6]$ des Anhydrits entsprechen. Dem Calcit schließen sich in der Konfiguration völlig an: *Dolomit*, *Chalybit*, *Rhodochrosit* und vor allem *Natriumnitrat*. Über die Konfiguration von Krystallen organischer Verbb. liegt noch kein experimentelles Material vor. (Ztschr. f. anorg. Ch. **97**. 161—74. 21/9. [14/7.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) BUGGE.

Arthur S. Eakle, *Xanthophyllit in krystallinem Kalkstein.* Der seltene spröde Glimmer (Waluewit KOKSCHAROWs) findet sich in dem krystallinen Kalkstein, welcher bei Crestmore unweit Riverside in Californien als isolierter Hügel auf Granodiorit liegt und wiederholt kontaktmetamorph und hydrothermal beeinflußt worden ist. Der dicht eingesprengten Waluewit enthaltende, himmelblau gefärbte Calcit soll dort tonnenweise gebrochen u. beim Straßenbau, in der Zuckerraffinerie u. Zementfabrikation verwendet worden sein. Meist bildet der Glimmer dunkel grasgrün gefärbte Platten, die bisweilen einen Durchmesser von 3—4 cm besitzen, 2—3 cm dick, durchsichtig und diamantglänzend sind. Das spröde (Härte 4—5) Mineral ist polysynthetisch verzwillingt und optisch-negativ. Die Analyse gibt die Zahlen unter 1., D. 3,081. Mit dem Waluewit vergesellschaftet tritt blaßbrauner *Monticellit* von der Zus. 2. auf. Beide Mineralien sind Prodd. der hydrothermalen Metamorphose des Kalksteins. Der Monticellit bildete große Massen, während der Waluewit ihm gegenüber untergeordnet auftrat. Die Zus. des letzteren läßt an ein Mineralgemisch von Monticellit, Olivin, Spinell und Diaspor ungefähr im Verhältnis 6 : 1 : 5 : 6 denken.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Glühverl.	Summe
1.	16,74	42,70	2,85	0,41	13,09	20,03	4,49	100,31
2.	36,02	—	—	2,82	34,36	24,74	1,25	99,10

(Journ. of the Washington Acad. of Sciences **6**. 332—35. 4/6. Univ. of California. Berkeley.) ETZOLD.

L. W. Winkler, *Über den Jodgehalt des Staßfurter Sylvins und Carnallits.* Die einander widersprechenden Ergebnisse bisher hierüber angestellter Verss. geben Vf. Anlaß zu seinen Unterss., nach denen manche Proben Staßfurter Sylvins und Carnallits jodfrei, andere jodhaltig sind; das Rohbrom enthält kein Jod. Die Untersuchungsverff. werden angegeben. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 342—43. 5/9. [29/5.] Budapest.) RÜHLE.

Roger C. Wells, *Die fraktionierte Fällung einiger erzbildender Verbindungen bei mäßiger Temperatur.* Mit den hier besprochenen Verss. wurde beabsichtigt, die Einblicke in die Chemie der Erzbildung zu fördern. Sie beschränkten sich auf wss. Lsgg. bei mäßiger Temp. und lassen die Größenordnung der Löslichkeit der untersuchten Verbb. der Metalle, nämlich der Sulfide, Hydroxyde und Oxyde, Carbonate und Dicarbonate, Silicate, erkennen. Meist ist die Löslichkeit dieser Verbb. in W. so gering, daß ihre unmittelbare und genaue Best. schwierig ist. Es wurde dazu in allen Fällen derart verfahren, daß eine verd. Lsg., die 2 Metallsalze in äquivalenten Mengen gel. enthielt, mit dem Reagens versetzt wurde in einer Menge, die gerade zum Fällen des einen Metalles ausreichte. Nach gewisser Zeit wurde ein beliebiger Teil der über dem Nd. stehenden Fl. entnommen und analysiert und dann die Zus. des Nd. aus dem Unterschiede berechnet. Die Erörterungen, bei denen die einschlägige Literatur eingehend berücksichtigt wird, können im einzelnen nicht wiedergegeben werden. Im allgemeinen ergab sich für 1. Sulfide. Die Konzentration des Sulfidions wird so wesentlich von Änderungen der Menge der vorhandenen S. beeinflußt, daß hiervon in der Hauptsache die Fällung der Sulfide abhängt. Die Löslichkeit verschiedener Sulfide ist so verschieden, daß vollständige Trennungen durch fraktionierte Fällung möglich sind, z. B. des Cu vom Zn. Ein Gemisch zweier Metallsalze gibt bei fraktionierter Fällung anfänglich einen Nd., der die Sulfide beider Metalle enthält, gewöhnlich löst sich aber beim Erwärmen oder beim längeren Stehen ein Sulfid größtenteils oder völlig wieder auf. Die Reihenfolge der Fällung, beginnend mit dem zuerst ausfallenden Metalle, ist: Pd, Hg, Ag, Cu, Bi, Cd, Sb, Sn, Pb, Zn, Ni, Co, Fe″, As, Th, Mn. Lösliche Sulfide können reduzierend wirken; hierdurch wird die Zus. des CuS-Nd. beeinflußt, und kann die anomale Stellung des Ag in obiger Reihe erklärt werden. Bei einem gewissen Stande der Rk. zwischen einer Lsg. von Metallsalzen und einer Lsg. von Sulfiden können elektrische Erscheinungen die Art der gebildeten Sulfide bestimmen. — 2. Hydroxyde. Die Reihenfolge der Fällung, beginnend mit dem unlöslichsten Nd., ist: Fe‴, Al, Cu, Zn, Pb, Ni, Ag, Fe″, Mn″, Mg, Ca. Diese Reihe ist ziemlich die gleiche wie diejenige Reihe, die den bei der B. der Hydroxyde entstehenden Reaktionswärmen entspricht, nämlich: Hg, Fe‴, Ag, Cu, Al, Pb, Zn, Cd, Co, Fe″, Ni, Mn. Werden Cu- und Fe″-Salz zusammen durch ein l. Hydroxyd gefällt, so fällt das Fe hauptsächlich als $Fe(OH)_3$, woraus sich die anscheinend ausnahmsweise Fällung beider Metalle zusammen als Hydroxyde erklärt, obgleich das Hydroxyd des Cu unlöslicher als das des Fe″ ist. — 3. Carbonate. Calcit fällt in einer verd. Lsg. von $ZnSO_4$ das Zn langsam (2—3 Wochen); frischgefälltes $CaCO_3$ wirkt schneller fällend auf Metallsalze als Arragonit und Calcit. Die fällende Wrkg. von Calcit auf Mn-, Ni- u. Ag-Salze ist weniger ausgesprochen als auf Zn, Cd, Cu, Pb und Hg-Salze. Die Reihenfolge der Fällung, beginnend mit dem in größtem Umfange gefällten Metalle, ist für Na_2CO_3 bei gewöhnlicher Temp.: Hg, Pb, Cu, Cd, Zn, Fe″, Ni, Mn, Ag, Ca, Mg. Mit $NaHCO_3$ bei gewöhnlicher Temp. ist die Reihe: Hg, Pb, Cu, Cd, Mn, Ag, Fe″, Zn, Ca, Mg. Mit Na_2CO_3 bei 60—80° ist die Reihe: Hg, Pb, Cu, Zn, Cd, Ni, Fe, Ca, Ag, Mg. Ag-Salze werden durch Fe″- und Mn″-Salze teilweise reduziert, möglicherweise auch durch Ni″-Salze, doch ist diese Wrkg. wahrnehmbarer, wenn die Alkalität zunimmt. In

Ggw. von Dicarbonaten zeigt Zn verhältnismäßig größere Löslichkeit als Cd, und Ni ist dann ebenfalls verhältnismäßig löslicher als wenn es mit neutralem Carbonat gefällt wird. Mit steigender Temp. scheinen die Ndd. von Cd, Fe und Ag-Salzen verhältnismäßig schneller löslicher zu werden, als die Ndd. der anderen Metalle. Die Ggw. von $CuSO_4$ verstärkt die Neigung der Fe″-Salze, sich zu oxydieren, bedeutend. — 4. Silicate. Die Reihenfolge der durch l. Silicate bewirkten Fällung, beginnend mit dem in größtem Umfange gefällten Metalle, ist: Cu, Zn, Mn, Cd, Pb, Ni, Ag, Mg, Ca. Die meiste SiO_2 wird dabei mit gefällt; die Menge SiO_2, die in Lsg. bleibt, scheint unabhängig von der Art des noch in Lsg. befindlichen Metallsalzes zu sein. (Bulletin 609. United States Geological Survey; Chem. News **113**. 138—39. 24/3.; 149—51. 31/3.; 158—61. 7/4.; 169—71. 14/4.; 185—88. 20/4.; 197 bis 199. 28/4.; 206—7. 5/5.) RÜHLE.

M. Rózsa, *Über die Ausscheidung und Thermometamorphose der Zechsteinsalze Bischofit, Kainit und Astrakanit.* Vf. kommt zu folgenden Resultaten: Auf Grund chemischer u. geologischer Betrachtungen kann jene Annahme, daß im Hangenden des älteren Zechsteinkalisalzlagers ein Bischofitlager bestand (JAENECKE, Die Entstehung der deutschen Kalisalzlager **1915**; C. **1916**. I. 538), welches dann beim Schmelzen in der Tiefe die Entstehung der mächtigen Carnallitlager verursachte, nicht aufrechterhalten werden. Es waren zurzeit der thermalen u. hydrothermalen Gleichgewichtsveränderungen abgelagerter Salze — infolge chlormagnesiareicher Zuflüsse u. der Entstehung chlormagnesiareicher Boden- und Endlaugen während des Eintrocknungsprozesses — außer dem Steinsalz hauptsächlich Kieserit und Carnallit zugegen. Es muß demnach an dem früher angegebenen Resultat (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **94**. 92; C. **1916**. I. 827), daß die sekundären Mineralien Vanthoffit, Loeweit, Langbeinit und Hartsalz-Sylvin aus diesen letztangegebenen Salzen entstanden sind, festgehalten werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **97**. 41—55. [25/5.] Budapest. II. Städt. chem. Lab.) ETZOLD.

Hermann L. F. Meyer, *Zur Kenntnis westdeutscher Schwerspatlagerstätten.* Für die Gänge im Schwarzwald wird mit Bezug auf das Alter die Zeit vor dem Oberrotliegenden, für die im südlichen Rheinischen Schiefergebirge mindestens die vor dem Obermiocän, wahrscheinlich aber die vor dem Oligocän nachgewiesen. (Ztschr. f. prakt. Geologie **24**. 67—71. März. Gießen.) ETZOLD.

H. Winter, *Mikrogefüge und Kolloidnatur der Kohle und Kohlengesteine.* Zusammenfassende Darst. im Anschluß an frühere Arbeiten über die mkr. Unters. der Kohle im auffallenden Licht („Glückauf" 1913, Nr. 35—36) und das Mikrogefüge der Kohle, der Kohlengesteine u. anderer Gesteine („Glückauf" 1915, Nr. 12). (Kolloid-Zeitschrift **19**. 8—11. Juli. [9/6.] Bochum.) GROSCHUFF.

Analytische Chemie.

J. Großfeld, *Feinporiges Filtrierpapier.* Es wird auf ein von der Firma MACKEREY, NAGEL & Co. in Düren hergestelltes feinporiges Filtrierpapier aufmerksam gemacht, bei welchem die Poren des Papiers nicht verengert, sondern mit Kieselgur ausgefüllt sind. Mit dem neuen Papier läßt sich selbst k. gefälltes Bariumsulfat oder Calciumoxalat sofort klar filtrieren. Die Filtriergeschwindigkeit ist nur unwesentlich verringert. (Pharm. Zentralhalle **57**. 603—4. 7/9.; Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 364. 3/10. Recklinghausen.) DÜSTERBEHN.

A. Fornet, *Vorschläge zur Bestimmung des Wassergehaltes in Nahrungs- und Futtermitteln.* Vf. fand, im Anschluß an frühere Verss. (vgl. S. 346), daß für *Mehl* und *Getreide* innerhalb 70 Min. bei 160° fast analytisch genaue Werte für den Wassergehalt erhalten werden; er beschreibt einen durch ihn konstruierten *Schnellwasserbestimmer*. Dieser besteht aus einem kleinen Trockenschrank und aus einer Hebelwage. Die Skala der Wage gestattet, den Wassergehalt direkt in % abzulesen. Eine weitere Vereinfachung ließ sich durch Vereinigung der Wage mit dem Schrank erzielen (s. Abbildung im Original), derart, daß die Substanz auch während der Trocknung dauernd an der Wage schwebend im Trockenschrank verbleibt. (Chem.-Ztg. **40**. 784. 13/9. Berlin.) SCHÖNFELD.

Anton Sachnowski, *Der „Fäulnistiter" als Indicator der Verunreinigung und Infektion der Wässer.* Es sollte ermittelt werden, ob und in welchem Maße der „Colititer" oder das Verf. von EIJKMAN als Indicator für Verunreinigung und Infektion der Wässer dienen kann. Aus seinen Unterss. folgert Vf.: Bei dem EIJKMANschen Verf. wird bei 46° Gasbildung nicht nur mit Colibacillen, sondern auch mit anderen gasbildenden Fäulnisbakterien, Aerobiern u. Anaerobiern erzielt; das Ergebnis wird noch ausgesprochener, wenn dabei die Temp. von 46° durch eine Temp. von 37°, bei der das Optimum liegt, gewählt wird. Da dieses Verf. also nicht nur Colibacillen, sondern auch andere Fäulnisbakterien (selbst gewisse pathogene Arten) anzeigen kann, empfiehlt Vf., die Bezeichnung „Colititer" durch „Fäulnistiter" zu ersetzen. Die Best. des „Fäulnistiters" verfolgt indes nur Orientierungszwecke; sie kann die hygienische Unters. eines W. (Ortsbesichtigung und chemisch-bakteriologische Analyse) nicht ersetzen. Wegen der Einzelheiten der Anstellung der Verss. und der Bewertung der Ergebnisse wird auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 113—22. 1/8. [26/5.] Warschau. Chem.-bakteriol. Lab. [Vorstand: SERKOWSKI].) RÜHLE.

L. W. Winkler, *Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser an der Entnahmestelle.* Es kommt das vom Vf. etwas abgeänderte TRILLICHsche Verfahren (Vf., Ztschr. f. anal. Ch. **53**. 746; C. **1915**. I. 218) in einer Ausführung zur Anwendung, die besonders für genauere Unterss. an der Entnahmestelle bestimmt ist. Die verbrauchten Mengen der Meßfl. werden an dem mit Einteilung versehenen Halse des verwendeten Kolbens abgelesen; die nötigen Lsgg. werden in Tropffläschchen mitgenommen. Die Mischung der Lsgg. mit dem W. wird nicht durch Umschütteln bewirkt, wodurch Verluste an CO_2 entstehen, sondern durch quirlförmige Bewegung des Kolbens. Die geeigneten Flaschen (Quirlflaschen mit Stechheber) sind zu beziehen von A. HUBER, Budapest VIII, Eszterházystraße 9. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 335. 29/8. [17/7.] Budapest.) RÜHLE.

Henrik Enell, *Titrimetrische Studien.* Versuche mit Wasserstoffsuperoxyd. Phenolphthalein ist bei Ggw. von H_2O_2 nicht gut anwendbar. Jodeosin mit Ä. und Dimethylaminoazobenzol sind bei weitem nicht so empfindlich, können aber gegen 15%ig. H_2O_2 doch nicht bestehen. Bei Verss. mit dem gewöhnlichen 3%ig. H_2O_2 des Handels ergeben sich zwischen Phenolphthalein einerseits u. den beiden anderen Indicatoren andererseits große Unterschiede, die sich daraus erklären ließen, daß das H_2O_2 sowohl Mineralsäure als auch eine organische Verb. mit saurer Rk. oder schwachem Säurecharakter enthielt. Als solche Stoffe, die dem H_2O_2 zur Erhöhung der Haltbarkeit zugesetzt werden, kommen Acetanilid, Diäthylbarbitursäure (Luminal) oder ähnliche Verbb. und Phenacetin in Frage. Mit Jodeosin und Dimethylaminoazobenzol ließ sich Na im Mononatriumsalz der Diäthylbarbitursäure völlig genau titrieren. — Titrierung von H_2S. Die größten

Schwierigkeiten liegen hier in der Probenahme, die in der Regel mit einer Pipette bei 14—15° vorgenommen wurde. Von den Verff. gibt das Silberverf. genaue Werte und ist leicht auszuführen. Die H_2S-Lsgg. (5 ccm) gibt man in eine verschließbare Flasche, die eine verd. Lsg. von $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ enthält (im ganzen etwa 50 ccm), schüttelt und versetzt mit 5 ccm 25%ig. HNO_3. Da dabei ein Teil des Ag_2S kolloidal bleibt, fügt man zuerst $^1/_{10}$-n. NaCl-Lsg., etwa so viel wie $AgNO_3$-Lsg. zugesetzt worden war, zu, dann ebensoviel $AgNO_3$-Lsg. und schüttelt. Die über dem Nd. stehende Fl. wird dann farblos, sie opalisiert nur etwas durch AgCl. Nach dem Filtrieren durch Watte kann mit $NH_4 \cdot SCN$ titriert werden. Glycerin wirkt in hohem Grade erhaltend auf Lsgg. von H_2S, während Lsgg. von H_2S in A., in dem H_2S weit leichter als in W. l. ist, nicht sonderlich haltbar sind. Die Löslichkeit von H_2S in Ä. ist ungewöhnlich hoch; eine gesättigte Lsg. von H_2S in Ä. enthielt 14,46 Raumteile H_2S auf 1 Raumteil Lsg. (Ztschr. f. anal. Ch. **55**. 452 bis 459. [April.] Stockholm.) RÜHLE.

John F. Norton und **H. I. Knowles**, *Eine Studie über die Indicatoren bei der Bestimmung der temporären Härte des Wassers.* Buttergelb (Dimethylamidoazobenzol) stellt den besten Indicator dar, bei der Titration der Bicarbonatalkalinität (temporäre Härte) der natürlichen Wässer. Lackmus gibt in Ggw. von Al die besten Resultate, doch werden bei der Bicarbonatbest. niedere Resultate erhalten. Bei niedrigen Alkalinitäten kann die Differenz vernachlässigt werden, doch darf dies nicht der Fall sein bei Alkalinitäten über 100. Eine Standardfarbe für Buttergelb, die bei Titrationen zugrunde zu legen ist, erhält man durch Zusatz von 0,40 ccm 0,02-n. H_2SO_4 zu 200 ccm dest. W., die 0,1 ccm einer alkoh. Lsg. von Buttergelb (2 : 1000) enthalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 877 bis 884. April. [4/2.] Boston. Massachusetts. Inst. of Technology.) STEINHORST.

K. George Falk und **Kanematsu Sugiura**, *Vergleichende Versuche über die Durchlüftungsmethode und die Erhitzungsmethode der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung.* Aus den angestellten Verss. folgt, daß die von KOBER (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1; C. **1908**. II. 1122) vorgeschlagene Durchlüftungsmethode zur NH_3-Best. nach KJELDAHL oft ungenaue Resultate ergibt, und daher die übliche Erhitzungsmethode zur N-Best. nach KJELDAHL besser verwendet wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 916—21. April. [31/1.] New York. HARRIMAN Research Lab. ROOSEVELT Hospital.) STEINHORST.

Ch. Schenitzky, *Zur Methodik der Ammoniakbestimmung des menschlichen Harns; vergleichende Bestimmungen mit den Apparaten Schlösings, Krüger-Reich-Schittenhelms und Hahns.* Das SCHLÖSINGsche Verf., bei dem bekanntlich das NH_3, durch $Ca(OH)_2$ freigemacht, von selbst verdunstet und durch im gleichen abgeschlossenen Raume befindliche H_2SO_4 absorbiert wird, liefert in sich gleichartige Ergebnisse, aber nicht immer und dann erst nach 8 Tagen gleich hohe, wie die anderen, die sich der Vakuumdest. bedienen. Die Modifikation von HAHN (Med. Klinik **1913**. 1598), der den Hals des Destillierkolbens mit der Vorlage mittels eines durch Eis gekühlten Rohres verbindet, liefert erst nach mindestens 15 Min. bei NH_3-armen Harnen ein gutes, bei NH_3-reichen ein halbwegs entsprechendes Ergebnis. Der Zeitgewinn gegenüber der Benutzung des KRÜGER-REICHschen App. (Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 165; C. **1903**. II. 605), für den eine bewährte Ausführungsform beschrieben und abgebildet ist, erscheint zu gering, um die Nachteile aufzuwiegen. (Biochem. Ztschr. **76**. 177—86. 9/9. [23/4.] Prag. Handelsspital.) SPIEGEL.

As. Zlataroff, *Beitrag zur Frage der quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure in pflanzlichen Materialien.* Beim Veraschen pflanzlicher Materialien und von künstlichen Gemischen anorganischer und organischer P-Verbb. mit Cellulose und mehr noch bei Ggw. von Stärke entstehen P-Verluste. Die von KARNOWSKI und von ROLLOFF vorgeschlagene Veraschung in Ggw. von H_2SO_4 ist zwar sehr geeignet, wenn es sich um Best. der Alkalien handelt, steigert aber noch die Verluste an P, weil die diesen entgegenwirkenden Carbonate zerlegt werden. Zur genauen Best. der P_2O_5 in pflanzlichen Materialien eignet sich nur der Aufschluß nach NEUMANN, befriedigende Ergebnisse liefert auch die Citratmethode. (Biochem. Ztschr. **76**. 218—31. 9/9. [4/5.] Sofia. Chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Hans Molisch, *Beiträge zur Mikrochemie der Pflanze. 6. Über den Nachweis von Kalk mit Kalilauge oder einem Gemisch von Kalilauge und kohlensaurem Kalium.* (Vgl. S. 601.) Behandelt man Ca-Verbb. enthaltende Gewebeschnitte der Pflanzen mit einem Tropfen 100%ig. wss. KOH, so treten nach einiger Zeit aus dem Doppelsalz $2CaCO_3 + 3K_2CO_3$ bestehende charakteristische hexagonale Plättchen oder Scheiben auf, die später in gefüllten Blüten in sehr ähnliche Krystallaggregate übergehen können. Rascher erhält man die Krystalle, wenn man ein Gemisch der KOH-Lsg. mit einer gesättigten K_2CO_3-Lsg. verwendet. Die Rk. tritt nicht nur mit $CaCO_3$, sondern auch mit $CaSO_4$, mit Ca-Phosphat, Ca-Oxalat und anderen Ca-Salzen auf. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **34**. 357—63. 27/7.) SCHÖNFELD.

P. N. Raikow, *Eine Methode zur Erkennung des Calciums in Gegenwart von Strontium und Barium.* $SrCO_3$ u. $BaCO_3$ werden durch Glühen mit einem Teclugasbrenner nicht zers. $CaCO_3$ erleidet unter denselben Verhältnissen sehr leicht eine Zers., u. die nach dem Glühen mit W. verrührte M. wird von Phenolphthalein rot gefärbt. Zum *Nachweis von Ca* wird 0,5—1 g des Gemisches der Erdalkalicarbonate mit Teclugasbrenner einige Minuten geglüht, das erkaltete Gemisch mit einigen ccm W. gerührt, filtriert u. im Filtrat das CaO mit Phenolphthalein nachgewiesen. — In der Gebläseflamme wird auch $SrCO_3$ u. $BaCO_3$ zers. (Chem.-Ztg. **40**. 781. 13/9. Chem. Lab. Univ. Sofia.) SCHÖNFELD.

Josef Patek, *Kritische Studien zur Schaffnerschen Zinkbestimmungsmethode.* Es wurde beabsichtigt, die verschiedenen Einwände, die gegen das NISSENSONsche Verf. (vgl. NISSENSON und KETTEMBEIL, Chem.-Ztg. **29**. 951 und Ztschr. f. anal. Ch. **46**. 97; ferner HASSREIDTER, Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 66; C. **1908**. I. 556) vorgebracht wurden, systematisch zu prüfen. Das Ergebnis der aus dem reichen Zahlenmaterial (vgl. Original) zu ziehenden Schlußfolgerungen ist, daß diese Einwände in den meisten Fällen keine experimentelle Bestätigung finden. Die Bedingungen für eine einwandfreie Durchführung des SCHAFFNERschen Verf. nach der deutschen Ausführungsart, die sich aus den Ergebnissen vorliegender Arbeit ableiten lassen, werden zusammenfassend gegeben. (Ztschr. f. anal. Ch. **55**. 427 bis 452. [Februar.] Wien.) RÜHLE.

Ernst Szász, *Eine Schnellmethode zur Manganbestimmung.* Vf. erinnert an die Methode von MEINEKE (vgl. REINHARDT, Stahl u. Eisen **1886**. 444), die zur Schnellbest. des Mn in all jenen Fällen vorzügliche Dienste leistet, wo die Persulfatmethode nicht in Betracht kommt. Die Methode ist, nebst kleinen Abänderungen, im Original beschrieben. (Chem.-Ztg. **40**. 810—11. 23/9. Eisenwerk Diósgyör, Ungarn.) SCHÖNFELD.

Graham Edgar, *Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Kupfer und Eisen.* Es ist eine Abänderung der VOLHARDschen Methode zur Kupferbest. ausgearbeitet,

ittels der *Kupfer* und *Eisen* in der gleichen Lsg. bestimmt werden können. Cu ird als Cuprothiocyanat mittels $^1/_{10}$-n. NH_4CNS bestimmt und Fe durch Titration it $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$. Die Methode ergibt in sehr kurzer Zeit äußerst genaue Resulte, und ist mit Erfolg bei der Best. von Cu u. Fe in Erzen angewandt. (Journ. meric. Chem. Soc. **38**. 884—87. April. [27/1.] Univ. of Virginia. School of Chem.) STEINHORST.

Armin Schulze, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung des Acetylens.* us Anlaß der Veröffentlichung WEAVERS (S. 603 u. Journ. Americ. Chem. Soc. 8. 352; C. **1916**. I. 1195) gibt Vf. seine bereits im Jahre 1911 angestellten Verss. ekannt, die das gleiche Verf. zum *Nachweise des Acetylens* betrafen und seine rauchbarkeit dartaten. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 341—42. 5/9. [8/6.] Charlottenurg.) RÜHLE.

G. Anderson, *Prüfung der wichtigsten Methoden zum qualitativen Nachweis der Blausäure.* Unterss. über die Art der Anstellung und der Empfindlichkeitsgrenzen er gebräuchlichsten Rkk.: Nachweis als Silbercyanid, Berlinerblau, Rhodanid, mit ikrinsäure, mit Guajactinktur. Letztere Rk. (von SCHÖNBEIN-PAGENSTECHER) ist ie empfindlichste, kann aber nur als Vorprobe dienen, da auch andere Stoffe ähnche Färbungen hervorrufen. Die Pikrinsäurerk. ist unzuverlässig u. unempfindlich. Die anderen Verff. sind ungefähr gleichwertig, im allgemeinen ist die Berlinerblaurk. usreichend. Die Ag-Rk. wird vorteilhaft in der gerichtlichen Chemie zusammen it der Guajacprobe angewendet; sie erfordert indes meist zweimalige Dest. der u untersuchenden Lsg. zur Beseitigung des Chlors. Die Arbeit wurde im Sommer 911 ausgeführt. (Ztschr. f. anal. Ch. **55**. 459—68. Hannover. Inst. f. anorg. Chem. . Kgl. Techn. Hochschule.) RÜHLE.

Hans Gsell, *Die spektralanalytische Identifikation der Phenole.* Sie geschieht m besten durch Überführung des betreffenden Phenols in sein Phthalein und Messung der Absorptionsmaxima im Spektralapp. Zweckmäßig werden dazu in inem Reagensglase etwa 0,1—0,2 g des Phenols mit etwa 0,05—0,1 g Phthalsäureanhydrid und 1—2 Tropfen konz. H_2SO_4 oder Stannichlorid oder Zinkchlorid bei 40—180° (Paraffinbad) zusammengeschmolzen, bis die Schmelze farbig wird (10 is 15 Minuten). Dann fügt man einige ccm A. zu, mischt mit 10—12 ccm $^1/_{20}$-n. is $^1/_{50}$-n. NaOH, filtriert, verd. mit W. auf 200—1000 ccm, füllt mit der Lsg. die Küvette des Spektralapp., stellt auf die geeignetste Schichtendicke ein und mißt. Die Best. der Absorptionsmaxima geschah durch vergleichende Lichtintensitätsmessungen im KÖNIG-MARTENSschen Spektralphotometer. Für die analytische Praxis ist hierfür das FORMANEK-ZEISSsche Gitterspektroskop zweckmäßiger. Das Verf. ist einfach, genau und zuverlässig und namentlich auch anwendbar, wenn nur sehr kleine Mengen des Phenols vorliegen. Wegen der Ergebnisse im einelnen vgl. Original. Das Verf. ist bei den p-Verbb., die keine farbigen Phthaleine liefern, nicht anwendbar. (Ztschr. f. anal. Ch. **55**. 417—26. Budapest.) RÜHLE.

J. Gadamer, *Beiträge zur biologischen Honiguntersuchung.* Die in Gemeinschaft mit **K. Laske** unternommenen Verss. über die praktische Anwendung der Präcipitinrk. mit besonderer Berücksichtigung der Honigunterss. erstreckten sich auf folgende Fragen. — 1. Übt der konservierende Toluolzusatz auf das Reaktionsgemisch einen Einfluß aus, und ist dieser Zusatz notwendig? — 2. Ist der Ausfall der Präcipitate mit dem gleichen oder mit verschiedenen, aber gleichhochwertigen Antisera konstant im Sinne einer quantitativen Best.? — 3. Sind die mit 10-, 2- und 1%ig. Honiglsgg. erhaltenen spezifischen Ndd. in gleicher Weise zu Vergleichszwecken geeignet? — 4. Hat das Lagern des Honigs eine Veränderung seines

Gehaltes an spezifischen Eiweißkörpern zur Folge? Um diese Fragen beantworten zu können, waren Vff. genötigt, selbst Honigeiweiß präcipitierende Sera herzustellen. Bei der Gewinnung der Antigene, wie auch bei der Ausführung der Rk selbst folgten Vff. im wesentlichen der von LANGER (Arch. f. Hyg. **71**. 308; C. **1910** I. 687) angegebenen und von THÖNI (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **2**. 65; 3 74; C. **1911**. I. 1888; **1912**. II. 151) weiter ausgebauten und verbesserten Methodik Die Ergebnisse waren folgende.

Der Toluolzusatz zu dem Gemisch von Honiglsg. mit Antibienenhonigserum ruft keine heterologische Fällung hervor, sondern bildet nur eine Art Emulsion welche in den meisten Fällen die bei der Einw. von Antigen und Antikörper aufeinander ausgeflockten feinen Präcipitate mehr oder weniger in der Fl. suspendiert zurückhält, jedenfalls ihr quantitatives Abschleudern verhindert. Ein Konservieren der Fll. während der Untersuchungsdauer ist praktisch bedeutungslos und unterbleibt daher am besten. Als Lösungsmittel wurde steriles destilliertes W. angewandt und die Ausflockung bei Brutschranktemp. vorgenommen. — Bei der quantitativen Ausfällung spezifischer Präcipitate bestehen gewisse Schwankungen; sie sind aber nicht so groß, daß sie die Verwendbarkeit der Methode für quantitative Beistst. vollständig in Frage stellen. Man wird bei der Ausführung der Rk. mit einem Unterschied von 1—2 mm in der Höhe der Präcipitatsäulchen bei den einzelnen Prüfungen rechnen und diesem Umstande bei der Bewertung des Untersuchungsresultates Rechnung tragen müssen. — Es ist unzweckmäßig, bei dem Vergleiche von Präcipitaten, welche verschiedene Honigsorten mit demselben Antiserum gegeben haben, die Präcipitate der 2- und 1%ig. Lsgg. mit in Betracht zu ziehen. Für die Beurteilung eines Honigs nach seinem Gehalt an spezifischen Eiweißstoffen sollten nur die mit einer 10%ig. Honiglsg. erhaltenen Werte herangezogen werden. — Die Menge der in einem Honig enthaltenen fällbaren Eiweißsubstanz nimmt erst bei sehr langer Aufbewahrung des Honigs ab. Im Laufe eines Jahres, der normalen Lagerzeit eines Honigs, ist ein Eiweißrückgang nicht zu beobachten.

Vff. schließen sich dem Urteile THÖNIS an, der in der quantitativen Präcipitinreaktion ein wertvolles Hilfsmittel für die Beurteilung des Honigs sieht. Ganz allgemein wird man alle diejenigen Honige, welche mit einem Honigeiweißantiserum kein Präcipitat liefern, nicht als echte Honige bezeichnen können. Ob es sich in dem einzelnen Falle um einen Kunsthonig ohne jeden Bienenhonigzusatz oder um einen zu stark erhitzten Honig handelt, muß der Ausfall der chemischen Analyse ergeben. Findet hingegen eine Präcipitatbildung statt, so ist der Honig als echt zu bezeichnen, wenn die Menge des Nd. mit derjenigen eines reinen Vergleichshonigs übereinstimmt, anderenfalls hat auch hier die chemische Analyse zu entscheiden, ob ein Mischhonig, bezw. Futterhonig vorliegt, oder ob der Honig durch Erhitzung an Wert verloren hat. — Den Schluß der Abhandlung bildet eine ausführliche Literaturzusammenstellung. (Arch. der Pharm. **254**. 306—20. 19/6.; 321—45. 23/8. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

L. Ronnet, *Bestimmung des Wassers in Eingemachtem, Gallerten, Marmeladen.* Die Best. des Wassergehaltes dieser Prodd. bei annähernd 100° ergibt höhere Werte als bei gewöhnlicher Temp. im Vakuum. Dieser Unterschied rührt daher, daß diese Prodd. Invertzucker enthalten, und daß der eine Bestandteil desselben, die Glucose, ihr Krystallwasser erst bei 100° verliert. Vf. ist der Ansicht, daß diejenigen Prodd., welche im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. nicht mehr als 40% W. verlieren, als normal zu gelten haben, und daß für Beistst. bei 100° eine Grenze bis zu 43,4% zugelassen werden sollte. (Ann. des Falsifications **9**. 145—46. April-Mai.) DÜSTERBEHN.

M. Klostermann und K. Scholta, *Zur Bestimmung des Kartoffelgehaltes im Brote.* Unter Bezugnahme auf die Arbeit Abels (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **30**. 129; C. **1915**. II. 923; vgl. auch Rózsényi, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **31**. 65; C. **1916**. I. 906) erörtern Vff. eingehend an Hand eigener Verss. und Erfahrungen die bei Ermittlung des Kartoffelgehaltes im Brote durch Best. der Aschenalkalität vorliegenden Verhältnisse und gelangen dabei zu dem Ergebnisse, daß eine genaue Best. nicht möglich ist, da Aschengehalte und Aschenaciditäten im Brote und in Kartoffeln zu sehr schwanken. Im Gegensatze zu Abel (l. c.), der den Gehalt der Asche an CO_2 bestimmt, bestimmen Vff. die Alkalität oder Acidität durch einfache Titrationen unter Berücksichtigung der von Pfyl (Experimentelle und kritische Beiträge zur Neubearbeitung der Vereinbarungen über Nahrungs- und Genußmittel, herausgeg. im Kaiserl. Gesundheitsamte **2**. 248 1914]) für die titrimetrische Best. der P_2O_5 in Nahrungsmittelaschen angegebenen Vorschriften. Rózsényi (l. c.) geht von neutralen Getreideaschen aus, die es bei uns nicht gibt, und titriert die Alkalität ohne Berücksichtigung der Phosphate. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 171—78. 15/8. [21/6.] Halle a. S. Chem. Unters.-Amt am Hyg. Inst. d. Kgl. Univ.) Rühle.

L. Mathieu, *Vereinfachte Molekularkonstante für die Charakterisierung der Wässerung der Milch.* (Forts. von Ann. des Falsifications **7**. 12; C. **1914**. I. 1020.) Die Beitst. der vereinfachten Konstante *CmS* in 93 Milchproben aus dem östlichen Frankreich ergaben im Maximum den Wert 82,2, im Minimum den Wert 72,9. 33,9% der Proben besaßen eine *CmS* zwischen 74 und 79, 2,1% eine solche unter 74, 14% eine solche über 79. Es folgt hieraus, daß gewisse Milchproben, vor allem solche aus der heißen Jahreszeit, eine *CmS* bis zu etwa 84 besitzen können. Die obere Grenze des Wertes *CmS* wird daher auf 83 hinaufgesetzt. — Die von Monier-Williams (S. 773) bei englischer Milch gefundenen Werte für *CmS*, welche von den obigen etwas abweichen, bedürfen nach Ansicht des Vfs. einer Korrektur. (Ann. des Falsifications **9**. 45—48. Februar-März.) Düsterbehn.

L. Grimbert, *Über die Prüfung der offizinellen Diastase nach dem Kodex.* (Ann. des Falsifications **9**. 90—95. Februar-März. — C. **1916**. II. 31.) Düsterbehn.

J. Großfeld, *Schnellmethode zur Altersbestimmung von Hühnereiern.* Sie beruht auf der Best. des „Eigewichtes unter W." (*Gw*) bei 4°, des Eigewichtes an der Luft (*G*) und der Berechnung der Verhältniszahl $\frac{100 \times Gw}{G}$. Das Eigewicht unter W. ist einfach und schnell an einem neuen, nach den Angaben des Vfs. hergestellten Aräometer abzulesen. Es besteht aus einem Aräometer gewöhnlicher Form, das unten eine Vorrichtung zur Aufnahme eines Eies trägt. Die Einhaltung der Temp. von 4° hat nur geringe Bedeutung; es genügt, möglichst k. W. zu verwenden. Der App. ist zu beziehen von Fr. Hugershoff oder Dr. N. Gerber in Leipzig. Vf. empfiehlt, die vollwertigen Eier des Handels einzuteilen in: 1. Frische Eier oder Trinkeier; Alter bis höchstens 14 Tage. Verhältniszahl meist höher als 6,0, mindestens aber 4,0. — 2. Erste Sorte; Alter bis etwa 6 Wochen. Verhältniszahl meist höher als 1,5, mindestens aber 0. — 3. Zweite Sorte; Alter mehr als 6 Wochen. Verhältniszahl niedrig. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 209—15. 1/9. [21/6.] Recklinghausen.) Rühle.

Pierlot, *Die Analyse des Safrans. Die Wichtigkeit der Bestimmung des Stickstoffs als Mittel zum Nachweis der Verfälschung.* In 40 Safranproben von verschiedener Güte und Herkunft fand Vf. bei der N-Best. nach Kjeldahl einen

Gesamtstickstoffgehalt von 2,22—2,437%. Beeinflußt kann der N-Gehalt nur durch Nitrate oder Ammoniumsalze werden. Eine Beschwerung mit Gelatine ist aus verschiedenen Gründen unausführbar. Die Best. des N-Gehaltes nach KJELDAHL wird mit 1—2 g des vorher 2 Stdn. bei 95—96° getrockneten, pulverisierten Safrans in üblicher Weise ausgeführt. Unter Zugrundelegung von 2,30 als mittleren N-Gehalt des Safrans kann man aus dem gefundenen Wert den Grad der Verfälschung ohne weiteres mit einer Genauigkeit von etwa 5% berechnen. Den höchsten N-Gehalt scheint der österreichische Safran zu besitzen; derjenige von Gâtinais enthält anscheinend weniger N als der spanische. Ein aus Griffeln bestehendes Abfallprod. des Safrans zeigte einen N-Gehalt von 1,97—2,2%, Safranstaubfäden einen solchen von 2,60—2,77%. — Die mit Nitraten verfälschten Safrane müssen zuvor von diesen befreit werden, was am besten mit Hilfe von 1,5 g $FeCl_2$ und 15 ccm HCl nach der Methode von WARINGTON bewirkt wird. — Ammoniumsalze finden sich im reinen Safran nur in sehr geringer Menge; gefunden wurden 0,015—0,04% N. Die Dest. des NH_3 führt man in Ggw. von MgO im Vakuum aus, oder man verwendet für diese Best. einen wss., in der Kälte oder bei Wasserbadtemp. bereiteten Extrakt. Die Best. des event. vorhandenen Nitrats erfolgt am besten nach der Methode von DEWARDA. Man bereitet sich einen wss. Auszug im Soxhletapp., behandelt 50 oder 100 ccm desselben, welche nicht mehr als 0,15 g HNO_3 enthalten, eine Stunde mit 20 ccm Natronlauge von 36° Bé. und 2 g Amalgam bei 15°, läßt 55 ccm verd. H_2SO_4 1 : 9 hinzufließen und destilliert nach Zusatz von 5 g MgO unter etwa 600 mm Druck, wozu mindestens $1^1/_2$ Stdn. erforderlich sein sollen. (Ann. des Falsifications **9**. 24—29. Januar.) DÜSTERBEHN.

E. Kohn-Abrest, *Nachweis der Pikrinsäure im Harn und in den Eingeweiden.* Zum Nachweis der Pikrinsäure im Harn versetzt man 20 ccm Harn mit 10 ccm Mercurisulfatreagens (10 g HgO, 40 ccm H_2SO_4, 200 ccm W.), filtriert nach 5 Minuten, schüttelt das Filtrat mit 5 und 4 ccm Chlf. aus, versetzt die Chloroformlsg. mit $^1/_2$ ccm W., verdunstet das Chlf. und unterwirft die goldgelbe, wss. Lsg. der Färbe- und Isopurpuratprobe, event. weiteren Identitätsrkk. der Pikrinsäure. — Zum Nachweis der Pikrinsäure in Eingeweiden entzieht man diesen in üblicher Weise die S. durch 1% Weinsäure enthaltenden A., überführt die Pikrinsäure aus der alkoh. in wss. Lsg., säuert diese mit 2% H_2SO_4 an, äthert aus, löst die unreine Pikrinsäure wieder in W., säuert diese Lsg. mit 1% Weinsäure an, schüttelt nacheinander mit PAe. und Ä. aus, säuert dann mit 2% H_2SO_4 an und entzieht dieser Lsg. die Pikrinsäure in reiner Form durch Ä. Es wurde nämlich vom Vf. beobachtet, daß die Pikrinsäure aus einer 1% Weinsäure enthaltenden Lsg. durch PAe. und Ä. nicht, bezw. nur sehr schwer, aus einer 2% H_2SO_4 enthaltenden Lsg. durch Ä. aber sehr leicht aufgenommen wird. — Unterwirft man den alkoh. Auszug der Eingeweide der Einw. von aktivierten Aluminiumblechen (10—12 g Al auf 1 l Fl.) (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 1179; C. **1913**. I. 569), so nimmt die Lsg. eine schöne grüne oder blaugrüne Färbung an, die noch in einer Verdünnung von 1 : 100 000 deutlich wahrnehmbar ist und beim Erwärmen mit etwas HNO_3 wieder in Gelb übergeht. (Ann. des Falsifications **9**. 63—68. Febr.-März.) DÜSTERBEHN.

A. Ch. Hollande, M. Lepeytre und **J. Gaté**, *Eiereiweiß und vorgetäuschte Albuminurie.* (Ann. des Falsifications **9**. 73—74. Februar-März. — C. **1916**. I. 1200.) DÜSTERBEHN.

Neubauer, *Eine colorimetrisch-klinische Schnellmethode zur quantitativen Harnzuckerbestimmung.* Vf. benutzt die Entfärbung der FEHLINGschen Lsg. zur quantitativen, colorimetrischen Zuckerbest. und bedient sich dazu eines Diaphanometers nach KOENIG. Als Vergleichsflüssigkeit dienen 100 ccm FEHLINGscher Lsg., die

durch *a* ccm eines 10% Zucker enthaltenden Harns, der im Verhältnis von 1 : 10 verd. worden ist, reduziert und durch Filtration von dem ausgeschiedenen Kupferoxydul befreit worden ist. Man erhitzt 75 ccm FEHLINGscher Lsg. zum Sieden, gibt sodann 25 ccm des im Verhältnis 1 : 10 verd. Harns hinzu, erhitzt von neuem zum Sieden, erhält die Fl. 2 Minuten auf dieser Temp., füllt auf 100 ccm auf, filtriert in den Vergleichszylinder und bestimmt durch Einstellen des Eintauchzylinders auf gleiche Farbentiefe den Prozentgehalt an Zucker. Die Best. erfordert etwa 5—10 Minuten Zeit. (Pharmaz. Ztg. **61**. 543. 30/8. Münster. Hygien.-chem. Untersuchungsstelle.) DÜSTERBEHN.

F. Wratschko, *Eine neue Reaktion auf das wasserlösliche Aktivglucosid der Digitalisblätter*. Die Rk. wird in der Weise ausgeführt, daß man einige ccm des Orcinsalzsäurereagenses (0,2 g Orcin, 100 ccm konz. HCl, 4 Tropfen Eisenchloridlsg.) zum Sieden erhitzt, dann einige Tropfen der zu untersuchenden Fl. zufließen läßt und umschüttelt. Es entsteht eine schön grüne bis blaue Färbung, bei stärkerer Konzentration ein dunkler Nd. Fügt man nun zu dieser Lsg. ein gleiches Vol. W. und schüttelt mit Amylalkohol, so färbt sich dieser schön grün bis dunkelblau, welche Farbe nach einigen Stunden in eine beständigere lila bis carminrote Farbe übergeht. Die Stärke der Färbung ist von dem Gehalt der untersuchten Fl. an *Digosid* abhängig. Die Rk. ist sehr empfindlich. In den seltenen Fällen, in denen man die Ggw. von freien Pentosen für möglich hält, ist es notwendig, das Aktivglucosid zuerst der Lsg. durch Chlf. zu entziehen, das Chlf. zu verdampfen, den Rückstand in A. zu lösen und die Lsg. in der obigen Weise zu prüfen. — Die Strophanthustinktur und der wss. und Chloroformauszug der Strophanthussamen geben die obige Rk. ebenfalls. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **54**. 263. 12/8.) DÜSTERBEHN.

R. Marcille, *Bestimmung der Jodzahl der ätherischen Öle*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **159**. 1004; C. **1915**. I. 1095.) Im weiteren Verlauf seiner Arbeiten hat Vf. die in der Likörfabrikation hauptsächlich benutzten äth. Öle hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Best. der Jodzahl und des Brechungsvermögens untersucht. Die Ergebnisse waren folgende. Die Jodzahl des Angelicaöles liefert regelmäßig verlaufende Kurven, eine Zunahme der Jodzahl in der Dunkelkammer, eine Abnahme im hellen Licht. Das gleiche gilt für das Coriander-, Pfefferminz- und Melissenöl. Die Jodzahlkurven des Anisöles zeigen dagegen auffällige Unregelmäßigkeiten. Im Licht sind die Jodzahlen stets höher als in der Dunkelkammer, außerdem zeigen die Kurven in ihrem ersten Abschnitt ein Maximum, bevor sie das allgemeine Bild der Kurven der übrigen äth. Öle annehmen. Das Sternanisöl zeigt wie das Anisöl eine Erhöhung der Jodzahl im Licht. — Es empfiehlt sich, die Best. der Jodzahl der äth. Öle in der Dunkelkammer vorzunehmen und eine Einwirkungsdauer von 12—24 Stdn. zu wählen.

Alle Gemische von äth. Ölen, welche im Licht eine höhere Jodzahl ergeben als in der Dunkelkammer, enthalten demnach Anis- oder Sternanisöl. — Durch die Jodzahl läßt sich ferner das Pfefferminzöl vom Menthol unterscheiden; letzteres besitzt keine, ersteres eine Jodzahl bis 0,58. — Im allgemeinen ist eine Dest. zum Zwecke der Best. der Jodzahl zuckerhaltiger Liköre nicht nötig. — Einige äth. Öle, vor allem das Anisöl, erfahren mit dem Alter eine Abnahme der Jodzahl. Derartige Öle finden aber wegen ihres wenig angenehmen Geschmackes kaum noch Verwendung in der Likörfabrikation.

Die Best. der äth. Öle in den Likören bleibt immer eine unsichere Sache, wenn man das Öl selbst, welches zur Herst. des Prod. gedient hat, nicht besitzt.

Außerdem ist zu empfehlen, in jeder Versuchsreihe die Best. und den Kontrollvers. zweimal auszuführen. (Ann. des Falsifications **9**. 6—11. Jan.) DÜSTERBEHN.

A. Bonis, *Bestimmung der ätherischen Öle in den Likören.* Vf. empfiehlt, die äth. Öle zuerst aus dem Likör durch Dest. abzutrennen, sodann die Jodzahl des Destillats zu ermitteln, darauf aus dem Destillat die äth. Öle durch PAe. auszuschütteln, die PAe.-Lsg. der fraktionierten Dest. bei einer 30° nicht übersteigenden Temp. zu unterwerfen und mit dem so erhaltenen äth. Öl, dessen Gewicht festgestellt worden ist, nochmals die Best. der Jodzahl in geeigneter Weise vorzunehmen. Die Resultate sind bis auf etwa 5% genau. Für Liköre mit einem Gehalt von weniger als 0,5% an äth. Ölen ist die Methode nicht geeignet. (Ann. des Falsifications **9**. 12—14. Jan.) DÜSTERBEHN.

L. Ronnet, *Bestimmung der ätherischen Öle in den Likören.* Vf. benutzte zu seinen Verss. alkoh. Lsgg. von äth. Ölen, welche für die Darst. von Anisette und Chartreuse üblich sind, u. bereitete aus je 0,333—1,0 g dieser Lsgg., 200 g Zucker pro l und 36%ig. A. die entsprechenden Liköre. Zur Best. der Jodzahl versetzte er 110 ccm des Likörs mit 30—40 ccm W., destillierte die flüchtigen Bestandteile ab und verd. 100 ccm des Destillats mit 95%ig. A. und W. zu 150 ccm einer Fl. mit 50% Alkoholgehalt. Diese Fl. wurde zur Best. der Jodzahl mit 3-stdg. Einw. benutzt. Zur Berechnung des Gehaltes der Liköre an äth. Ölen wurde für Anisette der Koeffizient 1,515 und für Chartreuse der Koeffizient 1,498 benutzt. Erhalten wurden beim Anisette 1,13 und 1,08, beim Chartreuse 0,92 und 0,89 anstatt 1‰. (Ann. des Falsifications **9**. 14—16. Jan.) DÜSTERBEHN.

C. F. Muttelet, *Bestimmung der ätherischen Öle in den Likören.* Das vom Vf. empfohlene Verf. besteht in einer Dest. des Likörs nach einem geeigneten Wasserzusatz, Ausschütteln des mit NaCl gesättigten Destillats durch PAe. u. Verdunsten des PAe. bei einer 30° nicht übersteigenden Temp. Der durch Verlust bedingte Fehler bleibt unter 10%. (Ann. des Falsifications **9**. 17—22. Jan.) DÜSTERBEHN.

C. F. Muttelet, *Bestimmung der ätherischen Öle in den Likören.* 2. Mitteilung: *Pfefferminzlikör.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. legt dar, daß bei der Best. der äth. Öle im Pfefferminzlikör allein die l. c. angegebene Methode der Isolierung u. Wägung der äth. Öle brauchbare Werte ergibt, da die Best. der Jodzahl hier in Anbetracht des Umstandes, daß nur das Pfefferminzöl, nicht aber das vielfach zur Aromatisierung verwendete Menthol eine Jodzahl besitzt, ganz unzuverlässige Ergebnisse liefert. (Ann. des Falsifications **9**. 70—73. Febr.—März. [Febr.] Zentrallab.) DÜSTERBEHN.

C. F. Muttelet, *Bestimmung der ätherischen Öle in den Likören.* 3. Mitteilung: *Anisette, Curaçao, Kümmel, Benediktiner, Chartreuse, Bitter.* (Vgl. die vorst. Reff.) Bei stark aromatisierten Likören, bei welchen das Destillat ungel. bleibendes äth. Öl enthält, kann dieses nicht zugleich zur Best. des Alkohol- u. Ölgehaltes dienen. Vielmehr sind beide Beststs. in gesonderten Destillaten auszuführen. Man verd. in diesem Falle zur Best. des Ölgehaltes 100 ccm Likör in geeigneter Weise mit W., destilliert 100 ccm direkt in einen mit Marke versehenen Scheidetrichter, gibt 50 g NaCl u. 100 ccm W. hinzu, schüttelt mit 10, 5 u. 5 ccm PAe. aus, verdunstet den PAe. bei einer 30° nicht übersteigenden Temp. und wägt. — Die vergleichsweise Best. des Gehaltes an äth. Ölen bei den oben genannten Likören nach der Jodzahl- und Wägemethode ergab, daß die Jodzahlmethode nur bei Anisette- und Kümmellikör anwendbar ist, bei den übrigen Likören aber versagt, während die obige Wägemethode bei allen Likören brauchbare Resultate liefert. Vgl. auch X. ROCQUES, s. folg. Ref. (Ann. des Falsifications **9**. 134—43. April—Mai.) DÜSTERBEHN.

X. Rocques, *Bestimmung der ätherischen Öle in den Likören.* Bericht über die Arbeiten der aus ROCQUES, COUDON, MUTTELET und RONNET bestehenden Kommission. Es wurde die von RONNET bearbeitete volumetrische Methode der Jodzahlbest. u. die von MUTTELET studierte Methode der direkten Wägung bei einer Reihe der bekanntesten Liköre vergleichsweise angewandt. Die Ergebnisse sind dahin zusammenzufassen, daß die Wägemethode immer, die Jodzahlmethode aber nur beim Anisette, unter Zugrundelegung der Jodzahl 1,450, u. beim Kümmellikör, unter Zugrundelegung der Jodzahl 2,400, anwendbar ist. Die Vermuthweine enthalten so wenig äth. Öle, daß deren Best. unmöglich ist. (Ann. des Falsifications **9**. 127—34. April—Mai.) DÜSTERBEHN.

L. Ronnet, *Bestimmung der ätherischen Öle in den Vermuthweinen.* Vf. hat die mit 18%ig. A. bereiteten Auszüge der zur Herst. von Vermuthwein dienenden Pflanzen auf ihre Jodzahl hin untersucht u. gefunden, daß ein solcher Auszug, zu dem das 15—20-fache der üblichen Kräutermenge verwendet wurde, pro l 1,372 g Jod absorbierte. Es folgt hieraus, daß ein normal bereiteter Vermuthwein nur eine sehr geringe Menge äth. Öle enthält. (Ann. des Falsifications **9**. 144—45. April—Mai.) DÜSTERBEHN.

Hermann Kunz-Krause und **Carl Steinchen**, *Die Gewichte der Früchte und Samen des D.A.B. V und ihre Verwendung als Prüfungswerte.* (Vgl. H. KUNZ-KRAUSE u. C. BRANDES, Arch. der Pharm. **254**. 33; C. **1916**. I. 1091.) Es wird angeregt, die Gewichtsbest. als pharmako-physikalisches Prüfungsverf. für alle Früchte und Samen in die nächste Ausgabe des D.A.B. aufznehmen. Ferner wird empfohlen, Grenzwerte für das Mindergewicht von 100, bezw. 10 Samen oder Früchten aufzustellen, und eine solche Zusammenstellung gegeben. Zum Schluß wird auf verschiedene, in pharmakognostisch-botanischer und biologischer Hinsicht wertvolle, sich aus den Gewichtsbestst. ergebenden Folgerungen hingewiesen. (Arch. der Pharm. **254**. 364—97. 23/8. Dresden. Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochschule Abt. GEHE-Sammlung. Warenkundliches Landesmuseum i. E.) DÜSTERBEHN.

G. Maue, *Prüfung von Phenylum salicylicum.* Nach der Prüfungsvorschrift des D.A.B. V soll eine Lsg. von 0,2 g Phenylsalicylat in wenig Natronlauge beim Übersättigen mit HCl Salicylsäure abscheiden, wobei gleichzeitig Phenolgeruch auftritt. Nach den Beobachtungen des Vfs. schließt diese Fassung Täuschungen nicht aus u. ist daher besser durch die folgende zu ersetzen. Verseift man 0,2 g Phenylsalicylat mit 5 ccm kohlensäurefreier Natronlauge 5 Minuten im sd. Wasserbade u. versetzt nach dem Erkalten mit 5 ccm HCl, so scheidet sich Salicylsäure ab; gleichzeitig tritt Phenolgeruch auf. (Pharmaz. Ztg. **61**. 542—43. 30/8. Kiel.) DÜSTERBEHN.

D. Schenk, *Die Anwendbarkeit des serologischen Verfahrens bei der Prüfung pharmazeutischer Eiweißpräparate. Versuche mit Tanninalbuminaten und Eisenalbuminat. Ein weiterer Beitrag zur Kenntnis der Präcipitine, besonders der Hitzealkalipräcipitine.* Die Verss. des Vfs., das serologische Verf. für die Prüfung der Tannin- und Eisenalbuminate nutzbar zu machen, hatten folgendes Ergebnis. Für die serologische Prüfung pharmazeutischer Eiweißpräparate dürften Hitzealkalipräcipitine besonders in Frage kommen, da, abgesehen vom Herstellungsprozeß, der Isolierungsprozeß des Eiweißes in vielen Fällen eine Denaturierung des Eiweißes im Gefolge hat, welche die Anwendbarkeit der genuinen Antisera ausschließt. Die Hitzealkaliantisera sind Antisera mit größerer Reaktionsbreite, sie reagieren, wenn auch ungleich stark, mit Nativserum, sowohl nicht erhitztem, wie auch erhitztem, ferner mit Nativserum, welches in der Kälte und Wärme mit Lauge behandelt wurde.

Genuines Antiserum reagiert, soweit dies beim Hühnereiweiß festgestellt wurde, auch mit Nativserum, welches in der Kälte mit Lauge behandelt wurde, die fällende Eigenschaft erlischt aber, sobald die Behandlung des Nativserums mit Lauge in der Wärme erfolgt. Die praktische Durchführbarkeit der serologischen Prüfung der Tanninalbuminate muß gegenwärtig bezweifelt werden, die des Eisenalbuminats ist dagegen ohne Schwierigkeiten gegeben; bei letzterem reicht genuines Antiserum vollkommen aus. (Apoth.-Ztg. **31**. 426—27. 6/9.; 431—32. 9/9.; 435—36. 13/9. Hygien.-chem. Untersuchungsstelle des 21. Armeekorps.) DÜSTERBEHN.

O. Schiemann, *Über Schwierigkeiten bei der serologischen Diagnose der Shiga-Kruse-Ruhr und über Modifikationen der Technik der Agglutination.* Der Ausfall der WIDALschen Rk. bei SHIGA-KRUSE-Ruhrbacillen wird häufig durch die sog. Mitagglutination beeinflußt, und hierdurch die Bedeutung der Agglutinationsprobe für die Ruhrdiagnose beeinträchtigt. Um die Störungen der Mitagglutination auszuschalten, ist vielfach empfohlen worden, nur die grobklumpige Agglutination als positiv anzusehen. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die grobklumpige Agglutination nur dann mit Sicherheit von einer starken feinkörnigen zu unterscheiden ist, wenn das Reagensglas nicht geschüttelt, sondern nur leise bewegt wird. Die Hauptkennzeichen der groben Agglutination sind die außerordentliche Größe, die unregelmäßige Form und die verschiedenartige Korngröße der agglutinierten Partikel. Bei stärkerem Schütteln gehen diese Merkmale verloren. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 1079—80. 25/9. Berlin. Kgl. Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH".) BORINSKI.

Technische Chemie.

H. Reisenegger, *Technik und Unterricht.* Vortrag, gehalten in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft vom 22/5. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1535—39. 22/7.) FÖRSTER.

Die chemische Industrie *Spaniens und der Krieg.* Schilderung der Beeinflussung der spanischen chemischen Industrie durch den Krieg. (Chem.-Ztg. **40**. 797—99. 20/9.) SCHÖNFELD.

C. Richard Böhm, *Bogenlichtelektroden.* Ausführlicher Bericht über die Fabrikation der Bogenlichtkohlen, über das Verhalten der Bogenlichtkohlen beim Brennen, sowie über die wirtschaftliche Bedeutung dieser Industrie. (Chem.-Ztg. **40**. 637—39. 26/7. 655—57. 2/8. 667—69. 5/8. 690—93. 16/8.) SCHÖNFELD.

K. Arndt, *Die Elektrochemie im Jahre 1915.* Übersicht über Forschungsergebnisse in der wissenschaftlichen Elektrochemie und über die Neuerungen in der technischen Elektrochemie. (Chem. Ind. **39**. 276—89. Juli. 325—40. August. Charlottenburg.) FÖRSTER.

Die Verwendung des Ozons *in der chemischen Forschung und in der chemischen Industrie.* Es werden zusammenfassend die verschiedenen Arten der Verwendung des Ozons in der Industrie, die industrielle Gewinnung des Ozons und die Einrichtung von Ozonverwertungsanlagen besprochen. (Chem. News **113**. 193—96. 28/4. 205—6. 5/5.) RÜHLE.

Hans Kühl, *Die Zerstörung von Untergrundbauten durch den Schwefel der Moorböden.* Gegenüber den Ausführungen THÖRNERS (S. 419) wird darauf hingewiesen, daß der in Form von $CaSO_4$ und MgO-Salzen vorhandene S keineswegs

als unschädlich für Untergrundbauten aus Zement bezeichnet werden darf. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 335—36. 29/8. [22/6.] Berlin-Lichterfelde. Zement- u. mörteltechn. Lab. Dr. WILH. MICHAELIS.) RÜHLE.

Wolfgang Ostwald, *Kolloidchemie und Metallurgie.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der Anwendungen der Kolloidchemie in der Metallurgie (Erzaufbereitung, elektrolytische Metallabscheidung, Legierungen). Die Arbeit ist die Wiedergabe eines Kapitels aus dem Buche: „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen" (Dresden 1915 bei STEINKOPFF). (Kolloid-Zeitschrift **19**. 46—49. Juli. Leipzig.) GROSCHUEF.

Kayser, *Gärung der Rohrzuckermelassen. Zusammensetzung der Rume.* (Ann. des Falsifications **9**. 121—27. April—Mai. — C. **1915**. I. 1384; II. 1204; **1916**. II. 273.) DÜSTERBEHN.

Hanns Fischer, *Über alkoholische Getränke Ostindiens.* Vf. beschreibt die Gewinnung von 3 in Indien verbreiteten alkoh. Getränken: *Palmwein*, *Reisbier* und *Mahuaschnaps*. (Chem.-Ztg. **40**. 811—12. 23/9.) SCHÖNFELD.

W. Normann, *Vergleichende Versuche über Fetthärtung unter Anwendung von Nickelmetall und von Nickeloxyden.* (Vgl. ERDMANN, Chem.-Ztg. **39**. 576; C. **1915**. II. 929.) Härtungsverss. ergaben zunächst, daß sich auch mit metallischem Ni ohne Katalysatorträger technisch brauchbare Ölhärtung erzielen läßt. Es zeigte sich ferner, daß bei der Härtung im Bodenrohrkolben eine Geschwindigkeit des H-Stromes von 2 l in der Minute völlig genügt. Vergleichsverss. mit reinen Oxyden und mit den aus denselben Oxyden durch Reduktion bei 280° hergestellten Ni-Katalysatoren lieferten schwankende Ergebnisse. In einigen Fällen war das Oxyd überlegen, in anderen zeigte das Metall größere katalytische Wrkg. Das Metall läßt sich aber nicht ohne weiteres mit dem Oxyd vergleichen, da bei der Reduktion des Oxyds zum Metall eine starke Verringerung der Oberfläche eintritt. Verhindert man das Zusammensintern bei der Reduktion, indem man beispielsweise das Oxyd in einer Fl. (Vf. verwendete gehärtetes Sojaöl) reduziert, so erhält man einen sehr gut wirkenden, dem Oxyd überlegenen Metallkatalysator. Auch durch Zusammenreiben des Oxyds vor der Reduktion mit Kieselgur kann man das Zusammensintern verhindern u. die Wrkg. des Ni erheblich steigern. Auch die Härtung mit Oxyd wird durch diese mechanische Verteilung unterstützt, aber nicht in gleichem Maße. Noch besser erwies sich ein chemisches Niederschlagen des Oxyds auf Kieselgur als Träger. Für die technische Fetthärtung unter Anwendung von Ni kommt als Träger nicht nur Kieselgur in Betracht. Als Träger kann, wie Härtungsverss. ergaben, auch Holzkohle, Bleicherde, Kaolin usw. angewandt werden. Bei Anwendung von technischen Oxyden zur Fetthärtung erwiesen sich die aus den Oxyden hergestellten Metalle den Oxyden ausnahmslos überlegen. Gewisse Verunreinigungen der technischen Oxyde scheinen einen sehr ungünstigen Einfluß auf die Oxydhärtung zu haben, während sie die Metallhärtung nicht oder nur in geringerem Maße beeinflussen. — Ein geringer *HCl-Zusatz* hatte auf den *Ni_2O_3-Katalysator* keinen schädigenden Einfluß, auf den *Ni-Katalysator* hat derselbe Zusatz stark fördernd gewirkt. Ähnlich verhält sich ein Zusatz von *NaCl*. *H_2SO_4*-Zusatz wirkt auf Metall u. auf Oxydkatalysator anfangs stark förderlich. Weiterer Zusatz (von mehr als 50 ccm n. H_2SO_4 zu 5 g Oxyd) hat auf Ni wenig Einfluß, während beim Oxyd die anfangs günstige Einw. aufgehoben u. sein Wirkungswert unter den des Ni herabgedrückt wird. Die Annahme einer größeren Empfindlichkeit des Ni-Katalysators gegen Verunreinigungen gegenüber dem Oxydkatalysator ist also irrig. (Chem.-Ztg. **40**. 757—59. 6/9.) SCHÖNFELD.

E. K. Halle, *Die Färberei im ersten Vierteljahr 1916.* Zusammenfassender Bericht über neue Erscheinungen und Fortschritte auf diesem Gebiete. (Färber-Ztg. **27**. 180—83. 15/6.)
RÜHLE.

Oskar Diehl, *Über eine interessante Oxydation auf der Faser.* Vf. bespricht das Verf. der Oxydation von Farbstoffextrakten und Catechu auf der Faser, das sich dabei der Cu-Salze bedient. Das Verf., das zu den sogenannten Applikationsdrucken gehört und sich wohl am längsten für den Aufdruck von Catechu neben Mordants für die Alizarinfärberei erhalten hat, litt unter einer gewissen Unsicherheit mit Bezug auf die Energiereaktion und die dadurch bedingte Dauer der Rösche. Diese Oxydation kann nun, wie Vf. an einigen Beispielen näher ausführt, erheblich beschleunigt und die Energie der Rk. stark gesteigert werden, wenn sie in ammoniakalischem Mittel (Einw. von NH_3-Dampf) vor sich geht. (Färber-Ztg. **27**. 145. 15/5.)
RÜHLE.

Laurenz Bock, *Kolloidchemie und Ultramarin.* Die Ultramarine sind als Kolloide von bestimmter chemischer Zus. zu betrachten, in welchen Schwefel, bezw. Schwefelverbb. chemisch gebunden sind als Ersatz des Konstitutionswassers der Grundsilikate (ROHLAND, Kolloid-Zeitschrift **16**. 145; C. **1915**. II. 929; BOCK, Ztschr. f. angew. Ch. **28**. 147; C. **1915**. I. 1028). Wasserhaltige Zeolithe (mit 5—10% W.) reagieren leichter mit Polysulfiden zu Ultramarinkörpern als wasserfreie. Das fertige Ultramarin kann je nach der Feinheit der Mahlung und sonstigen Verschiedenheiten der Behandlung kolloidchemische Änderungen erleiden. Deshalb erfordert die *Kolloidnatur der Ultramarine* bei der industriellen Verwendung besondere Berücksichtigung. Für viele technische Anwendungen ist aber auch die chemische Zus. und Konstitution der Ultramarine wichtig, z. B. Gehalt an Kieselsäure für solche Farben, die gegen die Einw. von schwacher S. oder Alaun widerstandsfähig sein müssen (z. B. in der Papierfabrikation). Die *Zementfestigkeit* bei den kiesel- und zugleich schwefelarmen Ultramarinen ist hauptsächlich auf die Schwefelverbb. zurückzuführen; der Schwefel ist hier vorwiegend als Sulfidschwefel gebunden. Tritt aber der Schwefel vorwiegend als Sauerstoffverb. auf, so reagiert er leichter mit den Erdalkalien im Zement. Ist aber das schwefelreiche Ultramarinblau zugleich kieselreich, so bindet ein Teil der Kieselsäure zunächst die Erdalkalien, wodurch die Schwefelverbb. vor weiteren Angriffen geschützt sind. (Kolloid-Zeitschrift **19**. 12—17. Juli. [24/5.].)
GROSCHUFF.

Kurt Hornstein, *Die Anwendung von Formaldehyd in der Textilindustrie.* Zusammenfassende Besprechung der mannigfachen Verwendungsarten und -zwecke. (Färber-Ztg. **27**. 177—78. 15/6.)
RÜHLE.

Richard Kißling, *Die Erdölindustrie in den Jahren 1914 und 1915.* Fortschrittsbericht. (Chem.-Ztg. **40**. 713—15. 23/8. 735—38. 30/8. 759—60. 6/9. 782 bis 784. 13/9.)
SCHÖNFELD.

G. A. Burrel, Frank, M. Seibert, G. G. Oberfell, *Die Kondensation von Gasolin aus Erdgas.* Vff. beschäftigten sich mit der Frage, wie der Vergeudung von Naturgas bei der Ölgewinnung Einhalt geboten werden kann. Aus dem Bericht der Naturgasassociation von Amerika sei hier folgendes mitgeteilt: Nach den vom Bureau of Mines vorgenommenen Analysen enthält Naturgas 0—30,4% CO_2, 0—0,2% O_2, 97,6—0,7% N_2, 99,2—2% Paraffine; der Methangehalt schwankt von 6,6—96,5%, der Äthangehalt von 0—91,1%. Der Heizwert liegt zwischen 724 bis 1657 Cal. (per Kubikfuß bei 0° 760 mm). Die Trennung der Bestandteile erfolgt

urch fraktionierte Dest. bei niedrigen Tempp. Ein nasses Gas gab z. B. 36,8% H_4, 32,6% Äthan, 21,1% Propan, 9,1% Butan, Pentan, Hexan, 1% N, 0,03% O_2. Die fl. KW-stoffe des Naturgasolins bestehen hauptsächlich aus Pentanen nd Hexanen. Verflüssigungsverss. ergaben, daß das Naturgas von Pittsburgh ca. 4,7% Methan, 9,4% Äthan, 3% Propan, 1,3% Butan u. 1,6% N enthält. Unters. nes Naturgases auf Gasolin: Naturgas ist in A., Clarolineöl, Olivenöl, Kerosin, permöl l.; am besten eignet sich Clarolineöl. 35 ccm Öl werden in einer HEMPEL-chen Pipette über Hg mit 100 ccm der Naturgasprobe geschüttelt, bis keine Ab-rption mehr stattfindet (s. Abb. im Original). Viele Naturgase zeigten eine Lös-chkeit von 30—86 Vol.-%. *Methan* ist in Clarolineöl zu 11%, in Cottonöl zu ,5% l., Äthan ist in Clarolineöl zu 68,5% l. — O u. CO_2 werden im ORSATschen App. estimmt. D. des Naturgases: 0,56—1,65 (Luft = 1). Über die Best. der Dichte gl. im Original. Die Menge des aus einem Gasbrunnen ausströmenden Gases ißt man mittels der PITOTschen Röhre (vgl. im Original). Zum Schluß werden ie Anlagen zur Gasolinkondensation beschrieben. (Petroleum **11**. 759—69. 3/5.)

SCHÖNFELD.

W. Moeller, *Haut- und Lederuntersuchungen über Mikro- und Ultrastrukturen er Haut- und Lederfaser.* Es war beabsichtigt, im besonderen die feinen Form-eile der Haut und des Leders auf ihr optisches, mikroskopisches und ultramikro-kopisches Verhalten zu untersuchen, wobei deren Anordnung in den einzelnen Haut- und Lederschichten als bekannt vorausgesetzt wurde, zu dem Zwecke, um us den Ergebnissen Schlüsse über das Gefüge der Fasern und über die Theorie er Lederbildung ziehen zu können. Als Gegenstände der Unters. dienten daher ie einzelnen Fasern der Rohhaut und des Leders, wie man sie nach Zerlegung er Faserbündel erhält. Bei Ausführung seiner Unterss. hat sich Vf. völlig an die 'erff. von GAIDUKOW (Ztschr. f. Farbenindustrie **7**. 251; C. **1908**. II. 1068 und)unkelfeldbeleuchtung u. Ultramikroskopie 1910) und HERZOG (Die Unterscheidung ler natürlichen und künstlichen Seiden, Dresden 1910) angelehnt. Die Ergebnisse ler umfangreichen Unters., die durch zahlreiche Abbildungen veranschaulicht werden, ber im einzelnen nicht wiedergegeben werden können, sind kurz zusammengefaßt olgende: Das mikroskopische Gefüge der getrockneten, ungequollenen Rohhautfaser, owie die Art und Anzahl der Zwischenräume zwischen den Formteilen der Roh-autfaser ist wesentlich verschieden von der der gequollenen, zubereiteten Haut-aser. In den Zwischenräumen zwischen diesen Formteilen der Haut bewegen sich leren Abbauprodd., die Gelatine, die ihrerseits bei den vorbereitenden Maßnahmen les Gerbvorganges bis zur Gelatose abgebaut werden kann. Das grobe Mikro-;efüge der Lederfaser ist im Längs- und Querschnitte dem der Hautfaser nur cheinbar ähnlich. Das feinere Gefüge der Lederfaser ist nicht nur an sich, sondern s sind auch die einzelnen Arten der Lederfasern von denen der Hautfaser ver-chieden. Die chrom-, aldehyd- u. sämischgaren Lederfasern besitzen ein von den ohgaren Lederfasern abweichendes Gefüge. Beim Kochen der lohgaren Leder-'asern geht das fibrilläre Gefüge völlig verloren, und es bildet sich eine neue M. on ganz verändertem Gefüge. Die chrom-, aldehyd- u. sämischgaren Lederfasern indern ihr Gefüge beim Kochen in anderer Weise als die lohgare Lederfaser; es st dabei die Ggw. von mehr oder weniger großen Mengen unveränderten Kollagens estzustellen. Das Ultragefüge der getrockneten nicht gequollenen Hautfaser ist erhältnismäßig optisch leer; erst bei Quellung in W. oder Alkalien und SS. tritt ptische Aktivität ein. Im Gegensatz zur Hautfaser besitzen alle Lederfasern im ewöhnlichen Zustande ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Ultragefüge. Das Ultragefüge der lohgaren Lederfaser zeigt im Quer- und Längsschnitte die größte Menge an optisch-aktiven Stoffen; es gibt Aufschluß über die Art der Verteilung und Menge der aufgenommenen gerbenden Bestandteile. Die chrom-,

aldehyd- und sämischgaren Lederfasern besitzen ein ähnliches Ultragefüge u. zeige eine verhältnismäßig geringe Menge optisch-aktiver Stoffe, die hauptsächlich de an der Oberfläche der Faser liegenden Fibrillen angelagert sind. Auf der Ober fläche der sämischgaren Lederfaser wurden mehr oder weniger große Mengen star polarisierender Stoffe beobachtet, die aus den aufgenommenen Gerbmitteln stammer Weiterhin wurden die Ähnlichkeiten und Unterschiede der Gerbvorgänge bei de Gelatinegallerte und der Hautfaser untersucht und die Ursache in den Gefüge verhältnissen beider Körper gefunden. Bei der ultramikroskopischen Beobachtun der Einw. einer Gerbstofflsg. auf Gelatinegallerte wurde gefunden, daß eine Tren nung der Bestandteile der Gerbstofflsg. derart stattfindet, daß der Peptisato (vgl. Vf., Collegium **1915**. 353; C. **1916**. I. 39) in der Gallerte vorauseilt und di Fibrillen zu Torsionserscheinungen anregt. Bei der Depeptisation bleibt der pep tisierte Stoff in den zuerst betroffenen Fibrillen haften; es tritt dabei eine stetig Umhüllung, ähnlich wie bei den Hautfaserfibrillen, ein. Auf diesen Beobachtunge fußend, wurden die im Ultragefüge der Lederfasern beobachteten Linien, Streifen Punkte u. Schichten als Ablagerungen der peptisierten Bestandteile der Gerbstoff lsgg. erkannt. Die Beziehungen der v. NÄGELIschen Theorie der Micellarverbänd zu dem Gerbvorgang wurden näher erläutert und eine Theorie der Anisotropie de Haut und Gelatine in Verbindung mit bei den Fibrillen beobachteten Torsions erscheinungen aufgestellt und auf die Haut- u. Lederfasern angewandt. (Collegium **1916**. 16—26. 8/1.; 51—68. 5/2. 92—118. 4/3.; 127—51. 1/4.; 180—208. 6/5.; 236 bis 247. 3/6.; 270—91. 1/7.; 317—30. 5/8.; 349—55. 2/9. 1916. [24/12. 1915.] Hamburg.)

RÜHLE.

W. Moeller, *Humussäure und Gerbsäure.* Es sollte festgestellt werden, in welchem Maße Humussäuren in den Gerbstoffpflanzen oder deren Verwesungspro dukte vorkommen, und welche Einw. sie beim Nachweise der Gerbstoffe ausüben. Ferner sollte die Frage, in welchem Maße Humussäuren als Ersatz für pflanzliche Gerbstoffe dienen können, beurteilt werden. Veranlassung zu den Unterss. gab die Tatsache, daß gewisse Gerbstoffauszüge aus pflanzlichen Gerbstoffrohstoffen ähn liche Rkk. zeigen können wie die Ablaugen der Zellstoffherst., trotzdem jene keinen Zusatz von Sulfitcellulose erhalten haben. Die Unters. eines 300jährigen Eichenholz stammes, der von gesunden Teilen an die verschiedenen Stufen der Verwesung zeigte, ergab, daß sämtliche Proben die üblichen Gerbstoffrkk. mit Fe-Salzen und Leimlsgg. zeigten, die Stärke der Rkk. nahm aber mit Zunahme der Verwesung wesentlich ab. Beim Kochen mit Formaldehyd u. HCl gaben die noch mehr oder weniger gesunden Teile so gut wie keinen Nd., und es zeigte das Filtrat mit Fe-Salzen eine starke Blaufärbung; die erheblich und völlig verwesten Teile gaben dagegen dabei erhebliche Ndd., u. die Filtrate zeigten nur noch Spuren von Blau färbung mit Fe-Salzen. Bei Anstellung der Rk. nach PROCTER-HIRST gab nur die Probe gesunden Eichenholzes keine deutliche Rk., bei den anderen Proben nahm die Stärke der Rk. mit Zunahme der Verwesung bis zu außerordentlicher Stärke zu. Es entstehen also bei den Zersetzungsvorgängen von Gerbhölzern Stoffe, die sich gegen Anilin u. HCl ähnlich wie die Sulfitcelluloseablaugen verhalten. Reine *Humussäure* und Torf geben bei der Rk. nach PROCTER-HIRST auch einen starken Nd., zeigten also auch gleiches Verhalten wie die Sulfitcelluloseablaugen. Danach bestehen die beim Verwesen pflanzlicher Stoffe entstehenden Erzeugnisse, wie am Eichenholz festgestellt, aus Humussäure. Diese enthält im Gegensatze zur Sulfit celluloseablauge in erheblicher Menge Bestandteile, die auf Zusatz einer S. (Essig säure) zur Lsg. sofort gefällt werden. Danach ist möglicherweise der bei Humus säurelsg. auf Zusatz von Anilin und HCl entstehende Nd. garnicht auf die Wrkg. des salzsauren Anilins zurückzuführen, sondern allein der HCl. Dieses unterschied liche Verhalten der Humussäuren und Sulfitcelluloseablauge kann zur Trennung u.

um Nachweis beiderlei Stoffe allein oder nebeneinander verwertet werden. Die irch Kochen organischer Stoffe mit Alkalien und SS. entstehenden sog. *künstchen Humusstoffe* zeigen nicht dieselben Eigenschaften wie die natürlichen Humusiuren, sondern sind darin den Sulfitcelluloseablaugen ähnlich. Der Nachweis der umussäuren geschieht nach EHRENBERG u. PICK (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der olloide **5**. 30; C. **1909**. II. 682). Es ist zu vermuten, daß die Gerbsäuren bei der . der Humussäuren eine Rolle spielen; besonders die Hoch- und Heidemoore, die us dem gerbstoffhaltigen Heidekraute entstanden, enthalten in größerer Menge umussäure. (Der Gerber **1916**. Nr. 1000. 1/5. und 1003 15/6.; Collegium **1916**. 30—33. 5/8.; 356—59. 2/9. Hamburg.) RÜHLE.

R. Lauffmann, *Bericht über die Fortschritte in der Gerbereichemie in den ahren 1913—1915*. Der Bericht bespricht nach einigen Bemerkungen zur neueren eschichte der Gerbereichemie und -technik Arbeiten über die Theorie des Gerbrozesses, über die Rohhaut, deren Konservierung und Desinfizierung, über das Veichen, Äschern und Schwitzen, über das Entkalken, Schwellen, Pickeln, über as Beizen, über pflanzliche Gerbstoffe, über Gerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen, lineralgerbung und Sämischgerbung, sonstige Gerbemittel u. Gerbverfahren, über toffe und Verf. zur Zurichtung und Nachbehandlung des Leders, über Unters. nd Zus. des Leders, über Rückstände, Abfälle, Abwässer der Gerberei. (Kolloid-eitschrift **19**. 36—46. Juli. [8/5.] 98—107. August. [14/5.] 133—53. Sept. [14/5.] reiberg i. Sa.) GROSCHUFF.

Peter Pooth, *Neuzeitliche Anschauungen auf dem Gebiete der Gerberei*. Vergleichende Besprechung der chemischen, der physikalischen und der kolloidchemichen Theorie der Lederbildung. (Die Naturwissenschaften **4**. 419—24. 21/7. Freiurg i. Schweiz.) FÖRSTER.

Patente.

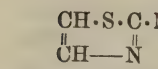
Kl. 8m. Nr. 294572 vom 25/12. 1914. [11/10. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 291138; früheres Zus.-Pat. 293232; C. **1916**. II. 358.)

Ferdinand Fresenius und **Adolf Zimmer**, Frankfurt a. M., *Verfahren zum Färben von Leder, Seide, Baumwolle, Holz und Papier, sowie zur Herstellung von Wasser-, Öl- und Lackfarben*. Es hat sich gezeigt, daß sich die Lsgg. der *Molybdänsäure* in Verbindung mit aromatischen Körpern, die OH- oder NH_2-Gruppen enthalten, allgemein als Grundstoffe zum Färben eignen, beispielsweise in Form von Wasserfarben, Ölfarben, Lackfarben usw., und für die verschiedenartigsten Stoffe, beispielsweise Leder, Seide, Baumwolle, Holz, Papier usw.

Kl. 8m. Nr. 294780 vom 20/3. 1914. [20/10. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Erzeugung echter türkischrotähnlicher Färbungen*, dadurch gekennzeichnet, daß diazotierte aromatische Basen mit *2,3-Oxynaphthoylaminothiazol*, seinen Homologen, Analogen und deren Substitutionsprodd. auf der Faser gekuppelt werden. Die Thiazolderivate der 2,3-Oxynaphthoesäure erhält man beispielsweise dadurch, daß man Acyl-2,3-oxynaphthoesäure so lange erhitzt, bis sich ein anhydridartiges Zwischenprod. gebildet hat, und daß man auf dieses *Aminothiazol* oder acylierungsfähige Derivate des Aminothiazols einwirken läßt. Das *2,3-Oxynaphthoylamino-*



thiazol (s. nebenstehende Formel) ist ein schwac gelblich gefärbter, in den meisten organische Lösungsmitteln wl. Körper, der, aus Sprit um krystallisiert, bei etwa 300° schmilzt.

Kl. 8n. Nr. 294666 vom 16/6. 1914. [12/10. 1916].

Wynandus Roessingh, Veenendaal, Holland, *Verfahren zum Bedrucken von Geweben mit Fließfarben*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf den erforderlichen falls mit W. oder schwacher Verdickungsmittellsg. getränkten Stoff Farbstoffe mi Alkalien oder alkal. reagierenden Stoffen und Reduktionsmitteln aufdruckt, welche sich mittels dieser Stoffe in Leukoverbb. überführen lassen, außerdem der Druckfarbe Entwickler zusetzt, welche mit Diazoverbb. in alkal. Lsg. unl. Azofarbstoffe liefern, daß man dann z. B. durch Dämpfen im Matherplatt die Leukoverbb. erzeugt, danach durch Durchnehmen durch die Klotzmaschine den Entwickler zum Fließen bringt und schließlich durch ein Diazobad nimmt.

Kl. 12a. Nr. 294781 vom 11/7. 1914. [26/10. 1916].

Metallwerke Neheim, Akt.-Ges., Neheim, Ruhr, *Zum Destillieren und Rektifizieren dienende stehende Kolonne.* Die Räume zwischen je zwei übereinanderliegenden Sieb-, Glocken- oder ähnlichen Böden sind durch mit Flüssigkeitsüberläufen versehene Scheidewände derart unterteilt, daß zwischen den Sieb- o. dgl. Böden zwei oder mehr Fl. verschiedener Grädigkeit enthaltende Kammern entstehen, die nacheinander von Fl. und Dämpfen im Gegenstrom passiert werden.

Kl. 12c. Nr. 294667 vom 10/1. 1915. [20/10. 1916].

Elektro-Osmose, Akt.-Ges. (Graf Schwerin-Gesellschaft), Berlin, *Verfahren zum Auslaugen pflanzlicher, tierischer oder mineralischer Stoffe.* Es erfolgt das Auswaschen unter gleichzeitiger Einw. des elektrischen Stromes auf die M., z. B. indem man die M. zwischen zwei vorzugsweise perforierte Elektroden bringt und die Waschflüssigkeit an einer derselben zuführt. Das W. wird dann elektroosmotisch durch den Kuchen hindurch nach der Kathode übergeführt, falls man es mit elektronegativen Substanzen zu tun hat, während es bei elektropositiven Substanzen an der Anode abfließt. Hierbei werden in der M. enthaltene gel. Körper u. dgl. mit ausgeschwemmt. Enthält die auszuwaschende M. Bestandteile mehr oder weniger elektrisch aktiven Charakters, so zeigt sich, daß auch eine Trennung der Beimengungen entsprechend ihrer elektrischen Ladung zu erreichen ist. Es wandern nämlich saure und überhaupt elektronegative Bestandteile nach der Anode, basische, bezw. elektropositive nach der Kathode.

Kl. 12d. Nr. 294754 vom 11/6. 1915. [19/10. 1916].

Elektro-Osmose, Akt.-Ges. (Graf Schwerin-Gesellschaft), Berlin, *Verfahren zum Reinigen von Flüssigkeiten*, dadurch gekennzeichnet, daß man den Fll. amorphe *Kieselsäure* zusetzt, deren Ladung durch Behandlung mit sauren oder basischen Substanzen in der Weise verändert worden ist, daß sie die Verunreinigungen der Fll. adsorbieren kann. Zur Veränderung der schwach elektronegativen Ladung der Kieselsäure nach der positiven Seite sind im allgemeinen SS., nach der negativen Seite hin Basen geeignet. Die Umladung der Kieselsäure durch S. ist besonders vorteilhaft, um *Trinkwasser* von Keimen zu befreien.

Kl. 12d. Nr. 294908 vom 13/11. 1913. [26/10. 1916].

Walter Jegher, Berlin, *Verfahren zur fraktionierten Schlämmung einfacher oder gemischter Stoffe*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Stoffe in eine wss.

ıeg. organischer, die Oberflächenspannung des W. erniedrigender Nichtelektrolyte ringt u. hierauf einem mechanischen Schlämmprozeß unterwirft. Das Verf. kann ır Schlämmung von Erdfarben, wie Ocker, Kreide, Schwerspat, oder von Mineral-ırben, wie Blanc fixe, Lithopone, Bleiweiß usw., ferner zur Schlämmung von 'alkum, Graphit, Ruß, Ton, Kaolin usw. verwendet werden. Es können auch toffgemische behandelt werden. Durch Schlämmung von Metallpulvern, z. B. ulverförmigem Ni, U, W, Mo, Pt usw., oder von Metalloxyden lassen sich alle iese Stoffe in hochdisperser, bezw. kolloidaler Form gewinnen, in der sie z. B. ir katalytische Prozesse sehr gut verwendbar sind.

Kl. 12e. Nr. 294605 vom 26/11. 1912. [17/10. 1916].

Georg A. Krause, München, *Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von Gasen durch elektrische Aufladung und Niederschlagung der auszuscheidenden Teilchen*, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase sowohl am Auflade- als auch am Niederschlagsort nur an Elektroden gleicher Polarität vorüberziehen. Da sich keine Elektroden entgegengesetzter Polarität gegenüberstehen, kann der für den Gasdurchgang vorhandene Querschnitt ohne Gefahr eines elektrischen Ausgleichs durch Funkenübergang völlig für die Ausdehnung der Elektroden verwendet werden.

Kl. 12f. Nr. 294611 vom 8/6. 1915. [17/10. 1916].

Ambrosius Kowastch, Charlottenburg, *Vakuumkanne zum Transport und zur Aufbewahrung flüssiger Gase unter beliebigem Druck*, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausflußleitung mit Durchlaßöffnungen versehen ist, welche ebenso wie die Ausflußöffnung durch Papier, Gewebe oder dünnes Metallblech verdeckt sind. Man kann die Ausflußleitung derart teleskopartig ausführen, daß durch den Druck der Gase zunächst die Leitung verlängert wird, und hierdurch erst die Gase durch die dabei frei werdende Öffnung hindurchtreten.

Kl. 12i. Nr. 292615 vom 24/7. 1912. [28/10. 1916].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff* aus Wassergas oder Gasgemischen ähnlicher Zusammensetzung durch katalytische Umsetzung des *Kohlenoxyds* mit Wasserdampf unter Verwendung der Metalle der Eisengruppe, insbesondere Eisen, Kobalt, Nickel, als Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man die genannten Metalle oder deren Oxyde oder Gemische dieser Körper in auf chemischem Wege unterhalb Rotglut erzielter fein verteilter Form anwendet.

Kl. 12i. Nr. 293943 vom 11/2. 1913. [28/10. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 292615; vgl. vorsteh. Ref.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff*. An Stelle von Wassergas werden *Kohlenoxyd* oder kohlenoxydhaltige Gasgemische anderer Zus., z. B. Generatorgas, verwendet.

Kl. 12i. Nr. 294874 vom 2/5. 1912. [26/10. 1916].

Bariumoxyd Ges. m. b. H., Hönningen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von konzentriertem, haltbarem Wasserstoffsuperoxyd*, dadurch gekennzeichnet, daß man trockenes oder hydratisiertes Bariumsuperoxyd oder ein anderes mit Phosphorsäure unl. oder swl. Salze bildendes Metallsuperoxyd mit einer zu seiner völligen Zers. ausreichenden Menge konzentrierter Phosphorsäure behandelt.

Kl. 12i. Nr. 294910 vom 27/1. 1916. [25/10. 1916].

L. Elkan Erben G. m. b. H., Charlottenburg, *Verfahren zur Gewinnung von*

Wasserstoff aus aktiviertem *Aluminium* und Wasser, dadurch gekennzeichnet, da man die Aktivierung des Aluminiums ganz oder zum Teil in der Wärme vornimm

Kl. 12i. Nr. 294911 vom 4/5. 1915. [26/10. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 290657; C. **1916**. I. 594.)

Willibald Näher und **Martin Nöding**, Pforzheim, *Retortenofen mit äußer Beheizung zur Darstellung von Wasserstoffgas aus Eisen und Wasserdampf*, dadurc gekennzeichnet, daß im Innern des Ofens beliebig viele eiserne Retorten oder Rohr beliebig um eine Flamme stehend, liegend oder schräg angeordnet sind und aus gewechselt werden können.

Kl. 12i. Nr. 294932 vom 23/6. 1914. [26/10. 1916].

Gustav Fester, Breslau, *Verfahren zur Auslaugung von Vanadinerzen durc Behandeln mit Alkalisulfid.* Es wird das Erz mit einer wss. Lsg. von Alkalisulfid Alkalipolysulfid oder Alkalihydrosulfid bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. un bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck im Gegenstrom behandelt.

Kl. 12k. Nr. 294991 vom 30/6. 1912. [28/10. 1916].

Wülfing, Dahl & Co. Akt.-Ges., Barmen, *Verfahren zur Gewinnung vo Ammoniumnitrat aus Ammoniumsulfat und aus Alkalinitrat oder Gemischen, di neben Alkalinitrat noch andere Alkali- oder Ammoniumsalze enthalten*, dadurch ge kennzeichnet, daß man das Ammoniumsulfat im Überschuß anwendet, den ma zweckmäßig so hoch bemißt, daß man auf 1 Mol. Alkalinitrat mindesens 1 Mol Ammoniumsulfat zur Einw. bringt, worauf man das Reaktionsprod. einer Trennung unterwirft.

Kl. 12i. Nr. 294706 vom 18/12. 1913. [23/10. 1916].

Franz Dewald, Bitterfeld, *Mehretagiger Ofen zum Rösten, Calcinieren u. dgl. z. B. zur Darstellung von Sulfat*, dadurch gekennzeichnet, daß die Rührarme de einzelnen Ofenabteilungen an der in der Höhenrichtung einstellbaren Rührwell zum Teil oder ganz unter Vermittlung einer Gleitverb. derart angeordnet sind, da sie unabhängig voneinander sowohl auf den einzelnen Herden flach aufliegen, al auch parallel mit den Herdflächen verstellt werden können.

Kl. 12o. Nr. 294632 vom 23/7. 1914. [14/10. 1916].

Hermann Thoms, Berlin-Steglitz, *Verfahren zur Darstellung von Thioharnstoff verbindungen der Arsanilsäure, ihrer Homologen und Derivate.* Die durch Einw von *Allylsenföl* auf *Arsanilsäure*, deren Homologe u. Derivate entstehenden Verbb haben eine spezifische Wrkg. auf das Bindegewebe von Tumoren. Die aus Allyl senföl und Arsanilsäure dargestellte *Thioharnstoffverb.* bildet weiße Nadeln oder Blättchen, F. 185° unter Zers.; fast unl. in W. und A., wl. in Methylalkohol; l. in Alkali. — Die Allylthioharnstoffverb. der Methylarsanilsäure (aus *o-Methylarsanil säure* und Allylsenföl) bläht sich beim Erhitzen bei 170° auf unter Dunkelfärbung die Allylthioharnstoffverb. der Chlorarsanilsäure zers. sich beim Erhitzen unter Dunkelfärbung, ohne zu schm.

Kl. 12o. Nr. 294638 vom 5/7. 1914. [16/10. 1916].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Dar stellung von o-Chlortoluol.* Das Verf. besteht darin, daß *Toluol-p-sulfosäure* in Schwefelsäure gel. mit Chlor behandelt und darauf aus der gebildeten, in der schwefelsauren Lsg. befindlichen *o-Chlor-p-toluolsulfosäure* der Sulfosäurerest abgespalten wird. Es geschieht dies in einfacher Weise durch Wasserdampf in der

Wärme. Besonders ökonomisch gestaltet sich das Verf., wenn man von dem der Technik leicht zugänglichen Chlorid oder Amid der Toluol-p-sulfosäure ausgeht, indem bei diesen beim Lösen in Schwefelsäure, bezw. beim Chlorieren die Sulfochlorid-, bezw. Sulfamidgruppe in die Sulfogruppe übergeht.

Kl. 12o. Nr. 294724 vom 11/2. 1914. [16/10. 1916].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Essigsäure aus Acetaldehyd.* Es wurde gefunden, daß sich die Oxydation des *Acetaldehyds* zu *Essigsäure* mittels Sauerstoffs oder Luft stark beschleunigen läßt, ohne daß eine Anhäufung von Acetpersäure eintritt, wenn man die Oxydation in gleichzeitiger Ggw. von Eisenverbb. und organischen Salzen von Alkalien und Erdalkalien einschließlich des Magnesiums und Aluminiums ausführt. Es gelingt so, schon in der Kälte und ohne Anwendung einer Verdünnung durch Essigsäure eine rasche und völlig gefahrlose Oxydation zu Essigsäure zu erreichen.

Kl. 12o. Nr. 294725 vom 9/12. 1911. [17/10. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 293125; C. 1916. II. 289.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung einer haltbaren Verbindung aus Wasserstoffsuperoxyd und Harnstoff.* Die Eigenschaften des nach dem Hauptpatent erhältlichen Prod. aus *Carbamid* u. *Wasserstoffsuperoxyd* werden durch Zusatz geringer Mengen Stärke oder stärkeähnlicher Substanzen, wie Amylose, Dextrin oder Glykogen, insofern günstig beeinflußt, als dadurch seine Widerstandsfähigkeit gegenüber den Einflüssen hoher Tempp., wie sie etwa bei der Verwendung in den Tropen in Frage kommen, erhöht wird.

Kl. 12o. Nr. 294726 vom 24/9. 1913. [17/10. 1916].

Max Landau, Berlin, *Verfahren zur Darstellung reiner Milchsäure*, dadurch gekennzeichnet, daß man die technische wss. *Milchsäure* zunächst in bekannter Weise durch Kochen mit entfärbenden Substanzen, beispielsweise Knochenkohle, Kieselgur, Gips usw., zweckmäßig unter Hindurchleiten eines indifferenten Gasstromes entfärbt, hierauf möglichst weit konz., aus der konz. Milchsäure die als Verunreinigung sich vorfindenden organischen Stoffe, vorwiegend Zuckerarten, mit einem Alkohol ausfällt und schließlich nach Abtrennung des Nd. den A. wieder abdestilliert.

Kl. 12o. Nr. 294755 vom 1/12. 1915. [20/10. 1916].

Hugo Krause, Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Nitromethan und seinen Homologen* durch die bekannte Rk. zwischen salpetrigsauren und alkylschwefelsauren Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Salzgemisch so viel W. zusetzt, daß bei gelindem Erwärmen Verflüssigung der M. eintritt. Zweckmäßig werden dem Reaktionsgemisch noch kleine Mengen von Alkalien, insbesondere alkal. reagierende Salze sehr schwacher SS., zugesetzt, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Borax und ähnliche Verbb. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von *Nitroäthan.*

Kl. 12q. Nr. 294731 vom 15/10. 1912. [17/10. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 285572; frühere Zus.-Patt. 286667, 286668 u. 293842; C. 1916. II. 620.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Bismethylaminotetraminoarsenobenzols*, darin bestehend, daß man an Stelle von aromatischen Arsenverbb. des Dimethylanilins von solchen Arsen-

verbb. des Bzl. ausgeht, welche in p-Stellung zum Arsenrest die Gruppe $-N<^{R}_{CH}$ enthalten, worin R ein Wasserstoffatom oder einen Acidylrest bedeutet. Bei der Einw. der Nitriersäure entsteht in allen diesen Fällen dieselbe Nitroverb. wie nach dem Verf. des Hauptpatents, nämlich die *Dinitromethylnitraminophenyl-p-arsinsäure*, die dann zum *Bismethyltetraminoarsenobenzol* reduziert wird. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Nitrierung von *Methylarsanilsäure*, von *Acetylmethylarsanilsäure* (aus diazotiertem p-Aminomethylacetanilid, schm. bei 195° unter Sintern zu einer dunkelvioletten Fl.) und von *Nitrosomethylanilin-p-arsinsäure* (erhalten durch Nitrosierung von Methylarsanilsäure; weiße Nadeln, die sich bei 182° unter Gasentw. zers., l. in h. A. und W., beim Erwärmen mit starker Salzsäure wird die Nitrosogruppe abgespalten).

Kl. 16. Nr. 294857 vom 11/2. 1916. [25/10. 1916].

Heinrich Precht, Hannover, *Verfahren zur Herstellung eines Ammoniummagnesiumsulfat und Ammoniumchlorid enthaltenden Düngemittels*, dadurch gekennzeichnet, daß man Ammoniumsulfat auf Magnesiumchlorid oder magnesiumchloridhaltige Salzgemische, insbesondere die Endlaugen der Kaliindustrie, die bei der Verarbeitung des Carnallits entstehenden Zwischenprodukte oder auf Carnallit selbst einwirken läßt.

Kl. 16. Nr. 294858 vom 4/9. 1914. [27/10. 1916].

H. Fehn, Helmstedt, *Verfahren zur Herstellung eines unschädlichen Düngemittels aus Braunkohlenasche*, dadurch gekennzeichnet, daß diese mit gebranntem Kalk gemischt, schwach angefeuchtet und unter Durchleiten von Luft, gegebenenfalls unter Erwärmen, mechanisch bewegt wird.

Kl. 22i. Nr. 294688 vom 20/5. 1915. [17/10. 1916].

Friedrich Hermann Platt, Klebstoffabrik, Mühlhausen, Thür., *Verfahren zum Kleben mittels Leimlösungen*, die mit gerbenden oder fällenden Stoffen versetzt sind, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Aufbringen des Klebmittels die zu vereinigenden Flächen mit gleichwirkenden, gerbenden oder fällenden Stoffen bestrichen oder imprägniert werden. Man erzielt so eine wasserfeste Vereinigung.

Kl. 55c. Nr. 294978 vom 1/12. 1915. [28/10. 1916].

Harburger Chemische Werke Schön & Co., Harburg, Elbe, *Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung technischer Magnesia und eines Füllmittels für die Papierfabrikation*. Es wird zunächst Magnesiumsulfatlösung mit Calciumchloridlauge ohne Anwendung von Wärme umgesetzt, der Gipsbrei von der Magnesiumchloridlauge getrennt, diese mittels Calciumoxyd oder Gemischen von Calciumoxyd und Magnesiumoxyd umgesetzt, worauf die Abfallauge wieder mit Magnesiumsulfatlauge behandelt wird.

Kl. 80b. Nr. 294481 vom 4/7. 1915. [7/10. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 294045; C. **1916**. II. 625.)

Arthur Studer, Neuchâtel, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels für Teerschotterdecken*, dadurch gekennzeichnet, daß Asphaltmastix, pulverförmiger Asphaltstein (Crab) und Bitumen oder diesen Stoffen gleichwertige Stoffe mit nur geringen Mengen Teer gemengt u. zusammen erwärmt werden, die Hauptmasse des Teers aber für sich bis zur Freigabe der leichten Öle und des Benzols erwärmt und dann in den Brei gegossen wird.

Schluß der Redaktion: den 30. Oktober 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band II. Nr. 22/23. 29. November.

Apparate.

Neue Eisengestelle. Es wird ein *Metallstativ* in Verb. mit der FRIEDRICHSchen Schraubenwaschflasche beschrieben. Die Vorrichtung (s. Abbildung im Original) ermöglicht eine leichte Höher- und Tieferstellung des App. Außerdem ist in *Gestell* angegeben als Verbesserung der HEMPELschen *Pipettengestelle.* Beide Gestelle werden von GREINER & FRIEDRICHS, G. m. b. H., Stützerbach in Thür., geliefert. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 296. 25/7.) SCHÖNFELD.

C. Kippenberger, *Neue Apparatformen für die chemische Laboratoriumspraxis.* Vf. beschreibt neue *Apparate* zur Extraktion fester Substanz mit gekühlter Extraktionsfl., einen Extraktionsapp. mit Zwischenschaltung eines Reinigers der Extraktionsfl., einen Perforator für die Verwendung einer Extraktionsfl., die schwerer ist als W.; eine Absaugvorrichtung mit Absaugrecher, einen *Mischapp. für Milchfettbestst.*, eine *Titriereinrichtung* und ein verstellbares *Gasbrennerstativ* für Destillationsvorrichtungen. Die Konstruktion ergibt sich aus den im Original enthaltenen Abbildungen. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 51—52. 19/9. 359—60. 26/9.) SCHÖNFELD.

John Charles Hibbert, *Eine neue Form des Apparates zum Arsennachweis nach Gutzeit.* Vf. beschreibt an Hand zweier Abbildungen einen von HARVEY angegebenen App. (Journ. Soc. Chem. Ind. **26**. 1226; C. **1908**. I. 672) und gibt einige Verbesserung des App. an. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 672—73. 30/6. [23/2.*].) RÜHLE.

Apparat *zur volumetrischen Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl und Eisen und deren Legierungen.* Die in einem Porzellanschiffchen eingewogene M. wird in einer Porzellanröhre, die in einem bis auf etwa 1200° erhitzten Ofen ruht, unter Anwendung von Sauerstoff zum Schmelzen gebracht. Die entweichende CO_2 wird in einem Gasapp. aufgefangen und gemessen. Der Ofen kann entweder elektrisch oder mittels Gas und O geheizt werden. Die Beobachtung der Verbrennung wird durch Einschaltung eines optischen Periskops ermöglicht; an der Art der Verbrennung ist zu erkennen, ob der Ofen die erforderliche Temp. erreicht hat. An Hand einer Abbildung wird der App. nach Einrichtung und Handhabung beschrieben. Der App. ist zu beziehen von der Firma STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf 39. (Chem.-Ztg. **40**. 773—74. 9/9.) RÜHLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Clay, *Der Bau des Atoms.* Übersicht über die neuere Entw. der Atomtheorie. Ausgegangen wird von den Elektronen und von dem hieran knüpfenden

Atommodell von J. J. THOMSON. Es folgt die Theorie von RUTHERFORD, die auf Grund der Erfahrungen über die Zerstreuung der α-Strahlen die positive Ladung auf den eigentlichen Atomkern beschränkt. Hieran schließt sich die Auffassung von RUTHERFORD über den Aufbau des Atomkerns aus Helium- und Wasserstoffatomen. Die Anwendung der Quantentheorie, die BOHR auf dieses Atommodell gemacht hat, wird besprochen; insbesondere die Spektralformeln von BOHR. Weiter folgen die Röntgenspektren von MOSELEY und die Unterss. von FRANCK und HERTZ über das Ionisationspotential im Zusammenhang mit dem RUTHERFORD-BOHRschen Modell. Eine Darst. dieses Modells im Verhältnis zum periodischen System hat neuerdings KOSSEL gegeben. Den Schluß bildet die Radioaktivität, speziell die Lehre von den Isotopen, die zu einer Wiederbelebung der PROUTschen Hypothese geführt hat. (Chemisch Weekblad **13**. 1078—1103. 30/9. [August.] Delft.) BYK.

Agnes Pockels, *Zur Frage der zeitlichen Veränderung der Oberflächenspannung.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **17**. 142; C. **1916**. I. 1233.) Eine Abnahme der Oberflächenspannung und infolgedessen eine anomale Oberflächenströmung kann bei W. durch Adsorption von Dämpfen an der Oberfläche bewirkt werden, wie aus einem besonderen Vers. hervorgeht. Diese Tatsache ist auch von Bedeutung für den Einfluß gelöster Salze auf die Oberflächenspannung des W. (Physikal. Ztschr. **17**. 441—44. 1/10. [22/8.].) BYK.

Fritz Köhler, *Rhythmische Reaktionen.* (I. Mitteilung.) (Vgl. Kolloid-Zeitschrift **17**. 10; C. **1915**. II. 1065.) A. *Rhythmische Fällungen.* Vf. bringt zunächst die Geschichte der Erforschung dieser Fällungen, diskutiert die Theorie derselben und berichtet über rhythmische Fällung von *Silberbichromat* durch Diffusion von Ammoniumbichromat in $AgNO_3$-haltiger, bezw. von Silbernitrat in $(NH_4)_2Cr_2O_7$-haltiger Gelatine. Bei kleinem Chromatgehalt in der Gelatine ist die Ringbildung schlecht, und die Ringe bestehen meist aus einzelnen Bruchstücken. Bei größerem Chromatgehalt sind die Ringe gut ausgebildet, bei höherem dagegen verwaschen. Bei umgekehrter Versuchsanordnung tritt bei kleinem Sibernitratgehalt der Gelatine keine Ringbildung auf, während sie bei hohem Gehalt verwaschen und zusammenhängend ist. Je geringer die Konzentration der wss. $AgNO_3$-Lsg. ist, desto kleiner ist die Ausdehnung des Ringsystems und desto schlechter die Ausbildung der Ringe. Je größer die Konzentration der Gelatine ist, desto geringer und schlechter sind die Ringe ausgebildet. — Den Ringen geht zeitlich eine Vordiffusion des $AgNO_3$ vorauf, welche Zwischenlinien bildet. Darauf folgt die Hauptdiffusion und die Ringbildung. Für die Hauptdiffusion gilt bei kleiner Chromatkonzentration das FICKsche Gesetz der Diffusion, daß das Verhältnis der Diffusionsweite zur Quadratwurzel aus der Zeit konstant ist. Die Zwischenlinien bestehen aus Krystallen von NH_4NO_3. Diese besitzen die Fähigkeit, $Ag_2Cr_2O_7$ aufzunehmen unter B. anomaler Mischkrystalle. Es sind 2 Arten des $Ag_2Cr_2O_7$-Nd. vorhanden, ein heller (exogener), der aus feinem, kolloidem Silberchromat besteht, und ein tiefdunkler (braun bis schwarzer), der in den Zwischenlinien abgelagert ist, das Gerüst der Ringe bildet und aus Silberbichromat-Ammoniumnitratmischkrystallen besteht. Ein Unterschied in der Anzahl der Krystalle der Zwischenlinien und der Ringe besteht nicht; nur sind sie in den Ringen größer. Der Nd. der Ringe wirkt hemmend auf den Diffusionsstrom. Wahrscheinlich besteht für die rhythmische Fällung ein bestimmtes Verhältnis zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit der reagierenden Stoffe und der Krystallisationsgeschwindigkeit (Fällungsgeschwindigkeit) der gefällten Stoffe. (Kolloid-Zeitschrift **19**. 65—88. Aug. [8/5.] Charlottenburg.) GROSCHUFF.

A. Gutbier und J. Huber, *Studien über Schutzkolloide. Fünfte Reihe: Semen syllii als Schutzkolloid.* I. Mitteilung: *Allgemeine kolloidchemische Untersuchungen ber den Flohsamenschleim.* (Vgl. Gutbier, Huber und Kuhn, S. 297.) Zur *Herellung der Flohsamenschleimlösungen* benutzten Vff. zwei Verff.: I. Verfahren: an wusch den Samen erst auf einem Porzellansieb mit der 10fachen Menge k. W., ann durch 5—6 maliges Schütteln mit W. in einem Rundkolben gründlich ab, beandelte ihn unter häufigem Umschwenken 2—3 Tage mit 1 l W. von 25—30° auf 20 g Samen in dem durch einen mit Pergamentpapier unterlegten Korkstopfen se verschlossenen Kolben und filtrierte den Schleim erst durch doppelte Lagen erbandgaze, dann durch eine höhere Schicht Glaswolle, die mit Leinwand untergt war. — II. Verfahren: Den gründlich gewaschenen, in Säckchen von Verandgaze gegebenen Samen hing man in mit Chlf. gesättigtes W. (1 l auf 20 g) nd erwärmte 3 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade.

Die nach Verf. I hergestellten filtrierten Flohsamenschleimlsgg. sind vollkomen klar, violettstichig dunkel bernsteingelb und mittelmäßig (etwa wie Glycerin) ihe und enthielten etwa 1% Trockensubstanz (mit einem Aschengehalt von etwas ber 10% der Trockensubstanz); die nach Verf. II sind strohgelb, außerordentlich ihe und enthielten höchstens 0,4% Trockensubstanz (mit über 18% Aschengehalt). ei der Dialyse nehmen Trockengehalt und Aschengehalt mit der Zeit nahezu proortional (anfangs etwas schneller) ab, und sinkt bei System I der Aschengehalt, ei System II der Trockengehalt verhältnismäßig schneller. System I setzt leicht nnerhalb 10—14 Tagen) Schimmelpilze an, System II auch nach 6 Monaten noch icht. Außerdem treten Sedimente bei System I nach 10, bei System II nach 40 is 50 Tagen auf. Die Zähigkeit der Lsgg. nimmt bei System I mit zunehmendem lter ab, und zwar bei den konzentrierteren Lsgg. schneller als bei den verdünnren. Bei System II nimmt die Zähigkeit zunächst ebenfalls ab, steigt dann aber ieder (etwa vom 10. Tage ab), um dann (vom 25. Tage ab) abermals zu fallen; iese Erscheinung wurde regelmäßig beobachtet; sie findet sich auch bei anderen erartigen Lsgg. Die Zähigkeit bei 25° nimmt mit der Konzentration (bei System I) ie bei allen derartigen kolloiden Lsgg. annähernd proportional zu. Mit steigenem Zusatz von HCl nimmt sie ab, mit steigendem NaOH-Zusatz dagegen zu, ährend NaCl ohne Wrkg. ist.

Da Chlf. die Stabilität der Flohsamenschleimlsgg. außerordentlich günstig benflußt, untersuchten Vff. auch noch den Einfluß anderer Fll. mit konservierenden igenschaften. Glycerin wirkt nachteilig auf die Stabilität, wenn auch die Schimelbildung ausbleibt; die h. bereitete Lsg. hellte sich zunächst auf, setzte im Verauf von 5 Tagen eine Trübung ab, die nach 2 Tagen wieder in Lsg. ging, um ach 2 weiteren Wochen zu koagulieren. Durch Toluol und Essigsäureäthylester ird die Stabilität gesteigert, nachdem eine anfangs gebildete Trübung wieder verchwunden ist. Auf Zusatz von Acetonchloroform (tertiärer Trichlorbutylalkohol) eigt sich auch nach Monaten keine Änderung. — Unter dem *Einfluß von ultraiolettem Licht* erlangt der Extrakt Reduktionsvermögen, und es lassen sich *kolloide Gold- und Silberlösungen mit Flohsamenschleim als Reduktionsmittel* herstellen. Durch die Bestrahlung nimmt die Zähigkeit der Schleimlsg. ab. (Kolloid-Zeitschr. 9. 90—98. Aug. [24/3.] Stuttgart. Lab. f. Elektroch. und Techn. Chemie der Techn. Hochschule.) Groschuff.

Curt Kühn, *Dispersion, Oberfläche und Adsorption.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 28. 128; C. **1915**. I. 855.) Da ein fester Körper mehr von einem gel. Stoff absoriert, wenn sich seine Oberfläche vergrößert, strebte Vf. an, durch quantitative Adsorptionsverss. die Oberfläche und damit die Teilchenzahl beliebiger feinkörniger Stoffe zu bestimmen. Dieses Ziel konnte jedoch auf diesem Wege nicht erreicht

werden. Vf. benutzte als Adsorbendum den basischen Farbstoff „*Brillantgrün* rein Krystalle“ der Höchster Farbwerke, als Adsorptionsmittel die Mineralien „*Grünerde*“ (D. 2,5974; im wesentlichen gipshaltiges kieselsaures Eisenoxydulsilicat) und Pfirschinger „*Weißerde*“ (D. 2,25225; hauptsächlich kieselsaures Tonerdesilicat). Die basischen Farbstoffe werden von der Weißerde nicht ganz so licht- und kalkecht, aber in reineren Tönen als von der Grünerde gebunden. Der Exponent p der Totaladsorptionsformel $E = \beta A^p$ von LOCKEMANN und PAUKE (Ztschr f. Chem. u. Industr. der Kolloide **8**. 273; C. **1911**. II. 417) ist nicht abhängig von dem Feinheitsgrad, resp. der Oberfläche, sondern von der chemischen Zus. des Adsorbens und des Adsorbendums. Dagegen hängt der Faktor β bei derselben Substanz von dem Feinheitsgrad, bezw. der Oberfläche ab; je gröber die Substanz, desto größer β. Ähnliches fanden auch schon ESTRUP u. ANDERSEN (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **10**. 166; C. **1912**. I. 1951). Die Teilchenzahl bedingt bei derselben Substanz die Geschwindigkeit der Adsorption mit, weil eine größere Anzahl Teilchen in der Volumeinheit dem Adsorbendum Gelegenheit gibt, die Adsorptionsfläche schneller und öfter zu treffen. Bei den verwendeten Stoffen hängt die Stärke der Adsorption bei gleichen Bedingungen wahrscheinlich nur von der Oberfläche ab. (Kolloid-Zeitschrift **19**. 122—33. Sept. [9/7.] Pöchlarn.) GROSCHUFF.

P. Cermak, *Über Röntgenstrahlspektra, die an gekrümmten Krystallflächen erzeugt werden.* Steinsalzspaltungsstücke lassen sich bei einer Anwärmung auf mehr als 200° bequem biegen, und diese Biegung führt zu einer dauernden Deformation. Unterss. der dabei stattfindenden Vorgänge führten zu der Annahme, daß dabei Gleitungen, Translationen, auftreten, daß also die Biegung dadurch zustande kommt, daß Steinsalzschichten aneinander entlang gleiten. Hierbei entsteht eine Fläche, die leicht verwendbar ist, um ohne Drehung des Krystalls eine Aufnahme des Pt-Spektrums zu erhalten. Im Verhältnis zu den mit einem Drehkrystall gewonnenen Bildern tritt eine Zerfaserung der Pt-Linien auf, die Vf. den Gleitungen nach den Rhombendodekaederflächen zuschreibt. Außerdem erscheint eine Unzahl neuer feiner Linienstückchen, die an das Viellinienspektrum des Pt erinnern, und die Vf. einer allgemeinen Verwirrung des Krystallgefüges zuordnet. Nach der entwickelten Auffassung muß eine Aufnahme des Viellinienspektrums ohne Anwendung eines ausblendenden Spaltes möglich sein, was der Vers. bestätigt. Das Reflexionsbild beim gebogenen elastischen *Glimmer* zeigt einen wesentlich verschiedenen Charakter, so daß hier offenbar eine ganz andere Art von Deformation vorliegt als beim Steinsalz. Durch Unters. der Röntgeninterferenzbilder läßt sich hiernach an in der Natur vorkommenden gebogenen Krystallen eine Entscheidung über den Ursprung derartiger Krümmungen treffen. Als Beispiele bespricht Vf. *Antimonit, Gips, Diamant.* (Physikal. Ztschr. **17**. 405—9. 1/9. [August.] Gießen. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Eugene E. Ayres, *Die Anwendung der Fliehkraft auf Suspensionen und Emulsionen.* Vf. bespricht an Hand von Verss., deren Ausführung kurz angegeben wird, zusammenfassend die Vorteile, die die Anwendung der Fliehkraft zur Klärung und zur Scheidung von Suspensionen und Emulsionen in ihre Bestandteile gewährt. (Journ. Soc. Chem. In. **35**. 676—80. 30/6. [21/4.*].) RÜHLE.

F. v. Hauer, *Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen.* Es wird der Vers. gemacht, von den gebräuchlichen Vorstellungen, der DRUDEschen Formel und dem WIEDEMANN-FRANZschen Gesetz ausgehend, eine widerspruchsfreie Darst. der elektrischen Leitfähigkeit in Metallen und einiger damit zusammenhängender Erscheinungen zu geben. Dabei wurde jedoch die DRUDEsche Annahme, daß die

bendige Kraft eines freien Elektrons gleich der eines Gasmoleküls sei, verlassen
ıd statt dessen angenommen, die Energie eines Elektrons sei durch die gleiche
›rmel wie die Energie eines PLANCKschen Resonators gegeben, da sich dann die
bweichungen vom WIEDEMANN-FRANZschen Gesetz richtig wiedergeben lassen.
ach Hinweis auf die zwischen elektrischem Widerstand und Energieinhalt be-
ehenden Beziehungen wurde gezeigt, daß der beim F. auftretende Sprung des
'iderstandes verschwindet, wenn der Widerstand statt auf die Temp. auf die
ıergie bezogen wird; d. h. daß sich das Verhältnis: Widerstand im festen Zustand
vidiert durch Widerstand im fl. Zustand durch bekannte Größen ausdrücken
ßt, in befriedigender Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Dies ist von
edeutung für die Theorie der Leitfähigkeit. In einer Reihe von Fällen ist die
:hmelzwärme gleich einem Drittel des Energieinhaltes. Es wird, von der Vor-
ellung eines Dissoziationsgleichgewichtes ausgehend, auf thermodynamischem
'ege eine Formel für die Elektronenkonzentration abgeleitet. Dabei wird das
'stem Atom-Ion-Elektron als feste Lsg. betrachtet. Aus der erhaltenen Formel
ınn ein Ausdruck für die Anzahl der von einem h. Metall ausgehenden Elektronen
ewonnen werden, der mit den Beobachtungen in besserer Übereinstimmung steht
s der von RICHARDSON (Proc. Cambridge Philos. Soc. **11**. 286) gegebene. Hieraus
ßt sich auch die Zahl der freien Elektronen bestimmen, die in Übereinstimmung
it der Tatsache, daß keine spezifische Wärme der Elektronen bemerkt wird, als
ein gegen die Atomzahl gefunden wird. Eine direkte Prüfung der Formel
'scheint möglich, und es wird durch Heranziehung der WIENschen Berechnung
ır freien Weglänge der Elektronen eine den Temperaturverlauf des Widerstandes
ı wesentlichen wiedergebende Formel gewonnen. (Ann. der Physik [4] **51**. 189
s 219. 10/10. [11/7.] Freiburg [Schweiz].) BYK.

J. Franck und **G. Hertz**, *Über Kinetik von Elektronen und Ionen in Gasen.* ericht über die Arbeiten der Vff. betreffend Ionisierungsspannung und freie Weg-
nge der Elektronen, sowie über die Gesetze der Zusammenstöße zwischen lang-
ımen Elektronen und Gasmolekülen. Die Arbeiten sind von den Vff. zur Aus-
'beitung einer Theorie der Stoßionisation benutzt worden. (Physikal. Ztschr. **17**.
)9—16. 1/9. 430—40. 15/9. [8/7.] Berlin. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

L. Spiegel, *Doppelbindung und Elektronentheorie.* Vf. erinnert daran, daß er
ereits 1902 in einer Abhandlung „über Neutralaffinitäten“ (Ztschr. f. anorg. Ch.
9. 365; C. **1902**. I. 699) auf die Möglichkeit hingewiesen hat, die angebliche
'oppelbindung zwischen 2 C-Atomen durch Anlagerung zweier Elektronen, je einer
›sitiven und einer negativen, zu erklären. (Biochem. Ztschr. **76**. 313. 30/9. [27/5.]
erlin.) SPIEGEL.

G. H. Livens, *Über den Halleffekt und verwandte Erscheinungen.* (Vgl.
. W. SMITH, Philos. Magazine [6] **31**. 367; C. **1916**. I. 1223.) Vf. gibt zu, daß
ine Regeln nur annähernde Gültigkeit haben, glaubt aber, daß man angesichts
er Natur dieser Molekularphänomene auch nicht mehr erwarten könne. (Philos.
[agazine [6] **32**. 200—1. August. [26/5.] Univ. Sheffield.) BYK.

A. K. Chapman, *Der Hall- und der Corbinoeffekt.* (Vgl. ADAMS u. CHAPMAN,
hilos. Magazine [6] **28**. 692; C. **1915**. I. 187.) Aufgabe der vorliegenden Arbeit
t, den Einfluß der magnetischen Feldstärke auf den Corbinoeffekt für eine Reihe
on Metallen und Legierungen zu ermitteln und damit die entsprechenden Ände-
ıngen des Halleffektes auf einer völlig gleichartigen Scheibe aus dem gleichen
[aterial zu vergleichen. Für *Bi* stimmen die Kurven der beiden Effekte recht

genau überein, wenn man ihren Betrag als Funktion der magnetischen Feldstärke aufträgt. Bei *Bi-Sn*-Legierungen tritt bei einer gewissen Feldstärke eine Vorzeichenumkehrung für beide Effekte ein, wobei allerdings der Umkehrpunkt für beide bei einem etwas verschiedenen Wert der Feldstärke liegt. Für *Ni* zeigt sich bei beiden Effekten ein Maximum der Kurve. Der Einfluß der Schichtdicke auf den Corbinoeffekt soll nach der Theorie verschwinden. Dies bestätigt sich, sofern man die hierbei eintretenden Änderungen der gegenseitigen Induktion in Betracht zieht. Einen sehr eigentümlichen Verlauf mit einem sehr spitzen Maximum zeigen die Kurven bei *Fe*. Dieses hängt mit der Verteilung des magnetischen Feldes in räumlicher Beziehung zusammen, wie aus der Änderung der Kurvenform beim Übergang von einem permanenten Magneten zu einem Elektromagneten bei der Herstellung des Feldes sich ergibt. (Philos. Magazine [6] **32**. 303—26. August. Palmer Physical Lab. Princeton. N. J.) Byk.

S. Brodetsky und **B. Hodgson**, *Über die Absorption von Gasen in Vakuumröhren.* (Vgl. S. 369.) Vff. geben an, daß ihre Resultate bereits früher zum Teil von L. Vegard gefunden worden sind. (Philos. Magazine [6] **32**. 239. August. [22/5.] Univ. Bristol. Abteil. f. Physik.) Byk.

L. Vegard, *Über die elektrische Absorption von Gasen in Vakuumröhren.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. gibt die Zitate aus seinen früheren Arbeiten, die mit den Resultaten von Brodetsky und Hodgson übereinstimmen, an. (Philos. Magazine [6] **32**. 239—42. August. [12/5.] Univ. Christiania.) Byk.

Hans Schimank, *Über die Anwendbarkeit der Daniel Berthelotschen Zustandsgleichung auf das Verhalten von Dämpfen.* Vf. wendet die Berthelotsche Zustandsgleichung und eine ähnliche Formel von Nernst auf die Dampfdichtebestst. einer Anzahl von C-Verbb. an, die bei je zwei verschiedenen Tempp. für verschiedene Drucke ausgeführt sind. Es ergibt sich bei den untersuchten Stoffen eine gute Übereinstimmung zwischen Berechnung u. Beobachtung. Die Abweichungen liegen dabei unregelmäßig verteilt, so daß kein systematischer Gang ersichtlich ist. Bei Wasserstoff schließt sich der Nernstsche Ausdruck besser an als die Formel von Berthelot. Als weitere Prüfung dient die Berechnung einer Reihe von Verdampfungswärmen. Hier leistet die Formel von Berthelot mehr als diejenige von Nernst. Nur der Wasserstoff fällt bei der Berechnung mit beiden Formeln heraus. (Physikal. Ztschr. **17**. 393—96. 1/9. [Juli.] Berlin. Physik.-Chem. Inst. d. Univ.) Byk.

Lord Rayleigh, *Über die Entladung von Gasen unter hohen Drucken.* Unter Entladung wird hier das Überströmen eines Gases durch eine enge Röhre aus einem Raume in einen anderen, in dem ein wesentlich niedrigerer Druck herrscht, verstanden. Die Verss. von Emden (Ann. der Physik [3] **69**. 264), die die eingehendsten auf diesem Gebiete sind, wurden von diesem mit Hilfe einer Theorie diskutiert, die das Problem als ein eindimensionales auffaßt. Vf. entwickelt die Theorie hydrodynamisch für zwei Dimensionen. Wenn hierdurch auch eine Reihe von Zügen der Verss. von Emden und anderen wiedergegeben werden, so bleiben doch selbst bzgl. der Grundlagen Unklarheiten übrig, z. B. die Frage, wie weit der Vorgang als adiabatisch anzusehen ist. Zur weiteren experimentellen Prüfung seiner Theorie skizziert Vf. eine bisher noch nicht ausgeführte Apparatur, deren Hauptbestandteil eine leistungsfähige Luftpumpe ist. (Philos. Magazine [6] **32**. 177—87. August. [10/7.] Terling Place. Witham.) Byk.

Frank Tinker, *Die Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische: Kinetische Theorie auf Grund von Dietericis Gleichung.* Mit Hilfe der Zustandsgleichung von DIETERICI (vgl. Ann. der Physik [4] **35**. 220; C. **1911**. II. 415) leitet Vf. kinetisch Ausdrücke für die Partialdrucke und die gesamten Dampfdrucke in binären Gemischen her, die der Form nach mit dem von VAN LAAR (Ztschr. f. physik. Ch. **83**. 599; C. **1913**. II. 1011) mittels des thermodynamischen Potentials abgeleiteten übereinstimmen. Es ergibt sich eine Beziehung zwischen der Abweichung des Dampfdruckes von dem nach der Mischungsregel berechneten Werte und der Abweichung der latenten Verdampfungswärme von der Mischungsregel. Diese Beziehung läßt sich mangels vorliegender Daten zwar nicht direkt prüfen; aber da eine nahe Beziehung zwischen latenter Verdampfungswärme und Oberflächenspannung besteht, so lassen sich bekannte Daten über die Oberflächenspannung binärer Gemische zur Prüfung der gedachten Beziehung verwerten, die sich wenigstens qualitativ auf diese Weise bewährt. (Philos. Magazine [6] **32**. 295—302. August.) BYK.

George Green, *Eine Methode zur Ableitung von Plancks Strahlungsgesetz.* Bei der Ableitung wird keine unstetige Aufnahme oder Abgabe von Energie angenommen, sondern lediglich ein bestimmter Grenzwert der Energie, der mit Auflösung eines molekularen Proz. zusammenhängen mag. (Philos. Magazine [6] **32**. 229—32. August. Glasgow.) BYK.

H. F. Dawes, *Bildung von Bildern durch krystallinische Medien.* Vf. entwickelt die Gesetze der optischen Abbildung, insbesondere der Lage der Bilder, für eine Anzahl von typischen Fällen des außerordentlichen Strahles in einachsigen Krystallen. Geht das Licht der Krystallachse entlang, so geht die Dicke des Krystalles in die Ausdrücke für die Bildlage so ein, als ob der Brechungsindex im Verhältnis zu isotropen Substanzen n_2^2/n_1 wäre; dabei sind n_1 und n_2 die Hauptindices des Krystalles. Den beiden Wellenzügen entsprechen in Krystallinsen im allgemeinen zwei Reihen von Bildern. (Philos. Magazine [6] **32**. 248—61. August. [2/5.] Univ. Toronto. Physik. Lab.) BYK.

Joseph Rheden, *Über den Einfluß der Vorbelichtung auf die Wiedergabe schwacher Lichteindrücke auf der photographischen Platte.* Eine gelegentliche Beobachtung ergab, daß bei astronomischen Aufnahmen der durch das Mondlicht hervorgerufene Himmelsschleier unter Umständen die Empfindlichkeit für Sterne niederer Größenklassen vergrößert. Diese zunächst unerwartete Tatsache hängt mit dem Problem der Vorbelichtung zusammen, sofern die vom Mondlicht herrührende allgemeine Helligkeit des Himmels einer solchen äquivalent ist. Vf. hat infolgedessen mit Hilfe eines Röhrenphotometers für eine Anzahl von Plattensorten die Gradation mit und ohne Vorbelichtung bestimmt. Die angewandten Plattensorten waren Hauff-Ultrarapid, Elko-Ultrarapid, Agfa-Spezial und Agfa-Isolar. Die Entw. wurde in allen Fällen bis zum Erscheinen des Schleiers getrieben, weil dies der Entwicklung in den Fällen entspricht, in denen es auf die Hervorrufung sehr schwacher Details ankommt. Die Gradationskurven lassen vier Stadien des Einflusses der Vorbelichtung erkennen. Die Vorbelichtung 0 Sekunden läßt die Leistungsfähigkeit der Platte ohne Zuhilfenahme künstlicher Mittel erkennen. Die der Schwelle zunächst liegende Vorbelichtung gibt die noch ohne wesentlichen Schleier erzielbare Leistungsfähigkeit der Platte unter Zuhilfenahme künstlicher Mittel. Der Vorbelichtungsgrad, bei welchem die Platte ohne Rücksicht auf den erscheinenden Schleier die höchste auf künstlichem Wege zu erzielende Leistungsfähigkeit aufweist, entspricht etwa der dreifachen Belichtungsdauer des beginnenden Schleiers. Endlich wurde in allen Fällen eine Vorbelichtung von 192 Sek.

angewandt, bei der die Leistungsfähigkeit der Platte sich durch den Vorbelichtungsschleier bereits stark vermindert zeigt. Man kann durch angemessene Vorbelichtung Lichteindrücke sichtbar machen, die sehr bedeutend unter der Schwelle der Platte liegen. Die Erhöhung der Leistungsfähigkeit beträgt 4—5 Scheinergrade. Im astronomischen Sinne entspricht dies dem Gewinne einer vollen Größenklasse. Das durch die Vorbelichtung gewonnene neue Detail erscheint, nach der Gradationskurve zu urteilen, sehr wenig differenziert; kleinere Helligkeitsunterschiede werden sich kaum als Unterschiede in den Schwärzungen bemerkbar machen. Derartige Aufnahmen taugen daher nicht zu photometrischen Unterss. an schwachen Objekten. Auch werden mit Vorbelichtung versehene Platten weicher arbeiten und daher einen etwas anderen Entwicklungsmodus verlangen als vorbelichtungsfreie Platten. Da bei astronomischen Aufnahmen nicht immer Weichheit erwünscht ist, muß auf diesen Umstand Rücksicht genommen werden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **16**. 33—60. 92—100. August-September. [2/3.] Wien.) Byk.

Arvid Odencrants, *Sensitometrische Apparate und deren Fehlerquellen.* Als sensitometrisches Grundproblem bezeichnet Vf. die Best. des Zusammenhanges zwischen der zugeführten Lichtenergie und deren Effekt, der gewöhnlich durch die resultierende Schwärzung gemessen wird. Man photographiert bei derartigen Unterss. eine Skala verschiedener Belichtungen ein. Dabei sind zu unterscheiden: kontinuierliche Zeitskalen, kontinuierliche Intensitätsskalen, intermittente Zeitskalen, intermittente Intensitätsskalen. Vf. bespricht eingehend die historische Entw. dieser Typen von Skalen, sowie deren Fehlerquellen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **16**. 69—91. September. Upsala.) Byk.

F. Krüger, *Über den Parallelismus von lichtelektrischer Empfindlichkeit und Voltaeffekt.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **21**. 562; C. **1916**. I. 406.) Der Parallelismus zwischen Voltaeffekt und lichtelektrischer Empfindlichkeit ergibt sich als notwendige Konsequenz der elektrochemischen Gesetze für die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zwischen Metall und Lsg., wenn man, wie dies schon aus der Existenz des Voltaeffektes folgt, eine unter normalen Verhältnissen auf dem Metall vorhandene Wasserhaut annimmt und die normalerweise beobachtete Empfindlichkeit der Metalle als durch H_2-Beladung bedingt ansieht. Die zeitlichen Veränderungen der lichtelektrischen Empfindlichkeit, speziell ihre Abnahme, oder die lichtelektrische Ermüdung stellt sich danach als Folge einerseits einer direkten Beeinflussung des beladenden H_2 durch Ozon, resp, O_2 dar, andererseits als indirekte Folge der Änderung der Potentialdifferenz am Metall durch Änderung der Metallionenkonzentration in der anhaftenden Wasserhaut. So ergibt sich ein einheitliches Bild für die Abhängigkeit der lichtelektrischen Empfindlichkeit der Metalle von den genannten elektrochemischen Faktoren. (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 365—77. 1/10. [19/10.* 1915.] Danzig. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) Byk.

L. Silberstein, *Über fluorescierende Dämpfe und ihre magnetooptischen Eigenschaften.* Ein Resonanzspektrum, wie das des Joddampfes, bei dem eine erregende Frequenz eine Mehrheit von Linien liefert, läßt sich nicht durch einen Oszillator mit gewöhnlichen elastischen Kräften erklären. Man muß annehmen, daß die Rk. des Resonators auf die äußere Kraft komplizierter ist, oder daß, was auf dasselbe hinauskommt, auf den gewöhnlichen elastischen Resonator eine Erregung von zusammengesetzter Periode einwirkt. Setzt man die den Resonator zurücktreibende Kraft außer aus dem linearen Gliede noch aus einem quadratischen zusammen, so ergibt sich ein Resonanzspektrum mit konstanten Frequenzintervallen, das sich den

Beobachtungen von Wood an Joddampf (Physikal. Ztschr. **12**. 1195; C. **1911**. I. 74) befriedigend anschließt. Die erweiterten Ansätze über die Rk. des Resonators ergeben, daß in einem Magnetfeld keine Aufspaltung der Linien des Fluorescenzspektrums, d. h. kein normaler Zeemaneffekt statthat. Auch dies entspricht der Erfahrung. Dagegen übt das Magnetfeld doch verschiedene andere Wrkgg. auf das Spektrum aus, wie Drehung der Polarisationsebene und Veränderung der Elliptizität polarisierten Lichtes und vor allem eine starke Herabsetzung der Intensität. Letztere läßt sich in der Tat beobachten und führt nahezu zu einer Zerstörung der Fluorescenz in starken Magnetfeldern. (Philos. Magazine [6] **32**. 265—82. September [27/7.].) Byk.

E. J. Evans, *Vorläufige Mitteilung über den Starkeffekt an der Spektrallinie 4686 Angström.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **31**. 55; C. **1916**. I. 693.) Faßt man die Linie nach der Theorie von Bohr als die Strahlung eines Elektrons auf, das innerhalb eines He-Atoms um einen Kern der Ladung 2e rotiert, so sollte das Verhältnis ihrer Aufspaltung zu derjenigen der Linie H_β 7 : 24 betragen. Die vorläufigen Verss. des Vf. sind noch nicht genau genug, um eine Prüfung dieser Berechnung zu gestatten. (Philos. Magazine [6] **32**. 327—29. August [Juli]. Manchester University.) Byk.

E. Gehrcke, *Atommodelle und Serienspektren.* Vf. bespricht die Atommodelle von J. J. Thomson, Rutherford, Bohr und sein eigenes (vgl. Physikal. Ztschr. **5**. 838; C. **1914**. II. 1382), das eine Modifikation des letzteren ist und gestattet, die Spektren der Alkalien darzustellen. (Die Naturwissenschaften **4**. 586—90. 29/9. Zoppot.) Byk.

F. Emich, *Zwei kleine Mitteilungen zu den Vorlesungen über Spektralanalyse.* Die Mitteilungen betreffen die Sichtbarmachung von Protuberanzen, sowie Glüherscheinungen an stark absorbierenden Gasen. (Physikal. Ztschr. **17**. 454. 1/10. [August]. Graz. Techn. Hochschule. Lab. für allgemeine Chemie.) Byk.

Anorganische Chemie.

W. Herz, *Der Molekularzustand des Wassers als Lösungsmittel.* Nach der Oberflächenspannung erscheint das molekulare Verhalten des W. durch Auflösung einer festen Substanz in geringem, mit wachsender Konzentration steigendem Maße verändert. Die Sicherheit, mit der man nach Kistiakowsky (Ztschr. f. Elektrochem. **12**. 513; C. **1906**. II. 741) aus der Oberflächenspannung auf die Molekulargröße von Fll. schließen kann, entspricht der Gültigkeit der bekannten Trouton schen Regel. — Es wäre wünschenswert, die Oberflächenspannungen von Lsgg. beim Kp. zu kennen. (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 349—51. 1/9. [15/6.] Breslau. Pharmazeut. Inst. der Univ.) Byk.

Max Bodenstein, *Die Dissoziation des Bromdampfes.* (*Nach Verss. von* **Fritz Cramer**.) Nach vergeblichen Verss., bei sehr hohen Tempp. mit einer Apparatur aus Pt zu arbeiten, wurden bis gegen 1300° die Drucke gemessen, welche eine gegebene Menge Brom in einem Gefäß aus Quarzglas ausübt. Die Messungen des Druckes wurden in einem kompensierten Manometer von Quarzglas ausgeführt, die der Temp. mit Platin-Platinrhodium-Thermoelementen, ebenfalls nach der Kompensationsmethode, und zwar nachdem diese Elemente unmittelbar in der Apparatur an das Stickstoffthermometer angeschlossen waren. Dabei wurde jede einseitige Beanspruchung des Quarzgefäßes vermieden, indem dieses mitsamt dem heizenden

Ofen in einen Mantel gesetzt wurde, in welchem der Druck dauernd auf derselben Höhe gehalten wurde, wie in jenem. Auf örtliche Gleichförmigkeit der Temp. und auf möglichst genaue Ausführung aller Messungen wurde große Sorgfalt verwendet. Die größte gemessene Dissoziation des Broms beträgt bei 1557° absolut und 721 mm Druck, 18,3%. Ihre Abhängigseit von der Temp. wurde durch die Gleichung:

$$\lg K_p = -\frac{10100}{T} + 1{,}75 \lg T - 0{,}0004090\, T + 4{,}726 \cdot 10^{-8}\, T^2 + 0{,}548$$

in sehr befriedigender Weise dargestellt, aus welcher sich für die chemische Konstante des atomaren Br der Wert 1,88 ergibt. (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 327—39. 1/9. [2/6.] Hannover. Elektrochem. Inst. d. Techn. Hochschule.) Byk.

H. Bordier, *Einwirkung des Lichtes auf das Jod und die Jodstärke in wässeriger Flüssigkeit.* Jod und Jodstärke sind in W. kolloidal gel. Bereitet man sich Jodwasser durch Eintropfen von 10 Tropfen Jodtinktur in 1 l W., nach jedem Tropfen kräftig schüttelnd, und Jodstärkelsg. durch Zutropfen von 3 Tropfen Jodtinktur zu 1 l W., welchem etwas frisch bereiteter Stärkekleister zugesetzt worden war, und setzt das gelbbraune Jodwasser und die blaue Jodstärkelsg. in weißen Flaschen dem Sonnenlicht aus, so tritt im Laufe einiger Stunden Entfärbung ein, während die im Dunkeln aufbewahrten Kontrollfll. ihre Färbung behalten haben. — Diese verd. Jod- und Jodstärkelsgg. eignen sich gut zur Prüfung des Lichtschutzes der verschieden gefärbten Gläser. Vf. stellte fest, daß die in der Pharmazie am meisten verwendeten gelben Gläser die Entfärbung der obigen Jod- und Jodstärkelsgg. in keiner Weise verhindern. — Nach der Entfärbung reagieren die Fll. sauer. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 205—6. [21/8.*].) Düsterbern.

Albert Wigand, *Die Änderung der Luftzusammensetzung mit der Höhe.* Bei vier Freiballonfahrten wurden 11 Luftproben in Höhen zwischen 1500 und 9000 Meter gesammelt. Ein von den bisherigen Methoden abweichendes Verf. zur Aufnahme der Luftproben im Ballon wird beschrieben. Ein Teil der Proben wurde von **E. Erdmann** nach der Methode der fraktionierten Kondensation auf den Gehalt an CO_2, Ne, He und H_2 untersucht. Es ergab sich mit wachsender Höhe in der Zus. der Luft eine Abnahme der Gehalts an CO_2 und eine Zunahme der Mengen von Ne, He und H_2. Eine vollständige Einstellung des Diffusionsgleichgewichts nach dem Daltonschen Gesetz findet unter dem Einfluß der Schwere zwar in 9000 m Höhe noch nicht ststt; jedoch kommen bereits in der Troposphäre merkliche Abweichungen von der gleichmäßigen vertikalen Durchmischung vor. Der Einfluß der Wetterlage auf den Grad der vertikalen Durchmischung in der Troposphäre wird erörtert. (Physikal. Ztschr. **17**. 396—400. 1/9. [29/7.] Halle a. S.) Byk.

E. Paschen, *Bohrs Heliumlinien.* Nach Bohr (vgl. Philos. Magazine [6] **29**. 332; C. **1915**. I. 823) sind die von Fowler entdeckten Linien dem He zuzuschreiben. Sie treten nach früheren Unterss. des Vfs. ziemlich intensiv innerhalb der Zylinderkathode einer He-Geißlerröhre auf. Da die Anordnung des Vfs. für sein Konkavgitter Expositionen von beliebiger Dauer ohne merkliche Verschiebungen gestattet, konnte er alle Fowlerschen Linien der Analyse durch dieses Gitter unterwerfen. Die Wellenlängen wurden zunächst auf die benachbarten Linien des gewöhnlichen He-Spektrums bezogen und weiterhin auf die Eisennormalen von Fabry und Buisson. Nach Bohr kann man das Verhältnis der MM. des Wasserstoffions und des Elektrons und dadurch auch die spezifische Ladung des Elektrons spektroskopisch bestimmen. Man muß dazu die Konstanten der Balmerschen Wasserstoffserie und der Bohrschen He-Serien messen. Vf. hat die vier stärksten Wasserstofflinien der

Balmerschen Serie so exakt gegen die Eisennormalen gemessen, wie es bei der durch komplexe Struktur und Dopplereffektverbreiterung verursachten Unschärfe dieser Linien möglich war. Doch folgt keine der beobachteten Komponenten dieser Linien Bohrs Theorie innerhalb der Messungsfehler genau. Besseren Anschluß erhält man, wenn man die von Sommerfeld (Ann. der Physik. [4] **51**. 1) verallgemeinerte Bohrsche Theorie zugrunde legt, wobei neben den Kreisbahnen des Elektrons auch elliptische angenommen werden. Von He-Linien wurden beobachtet und theoretisch eingeordnet: die Gruppe 4886 Angström im Funken- und Gleichstrombild, die sich nur durch ihre Intensität voneinander unterscheiden, sowie eine Anzahl weiterer Gruppen der Hauptserie; ferner die Nebenserie des Bohrschen He-Spektrums. Das von der Relativitätstheorie in den Formeln geforderte Korrektionsglied erscheint experimentell von der richtigen Größenordnung. Endlich werden auch die einzelnen Messungen der Balmerschen Serie des Wasserstoffs durchgerechnet. (Ann. der Physik [4] **50**. 901—40. 5/9. [1/7.].) Byk.

Franz Fischer und **Ernst Baerwind**, *Über Silicium und seine Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe. II. Mitteilung.* (Vgl. Fischer, Lepsius und Baerwind, Ztschr. f. anorg. Ch. **81**. 243; C. **1913**. II. 18 u. S. 722.) Den vermuteten Mehrgehalt der thermoelektrisch negativen Si-Sorten an O_2 versuchten Vff. nunmehr analytisch nachzuweisen. Der Gesamt-Si-Gehalt wurde durch Aufschließen einer Probe von 0,25—0,5 g mit der zehnfachen Menge Natrium-Kaliumcarbonat im Pt-Tiegel unter Zusatz einer geringen Menge Salpeter bestimmt. Der Aufschluß wurde in h. W. gelöst, mit HCl zersetzt und der SiO_2-Gehalt in der bei Silicataufschlüssen üblichen Weise bestimmt. Der Gehalt an freiem Si wurde durch Messen des entwickelten H_2 ermittelt. Zum Zersetzen des Si diente dabei 30%ige Kalilauge. Eine äußerst feine Zerkleinerung des Si ist Vorbedingung für die Best. Reibt man dabei das Material in einem Achatmörser, so gelangt SiO_2 aus den Mörser in die M., und man erhält fehlerhafte Werte für das Verhältnis von Si und SiO_2. Dieser Fehler wird durch Anwendung eines Mörsers und Pistills aus Si der gleichen Zus. wie das zu zerkleinernde Material vermieden. Aber auch hier nahm der Gehalt an elementarem Si bei länger dauerndem Reiben ab. Vf. schiebt dies auf eine Oxydation des Si durch den Luftsauerstoff, und die Analysendaten stimmen auch auf eine Umwandlung von Si in SiO_2. Die Oxydierbarkeit des Si hängt, wie diese Erfahrung zeigt, mindestens so von der Verteilung der Substanz ab wie von der Temp. Jedenfalls ergibt sich daraus, daß die angewandte Methode keine zuverlässigen Resultate bzgl. des Verhältnisses von Si und SiO_2 ergeben kann. Eine direkte Beantwortung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen O_2-Gehalt und dem Vorzeichen des thermoelektrischen Effektes erscheint daher nicht möglich. Dagegen lassen sich durch Anwendung verschiedener Darstellungsmethoden Si-Sorten gewinnen, bei denen man auch ohne Analyse ein gewisses Urteil über ihren O_2-Gehalt hat. Aus Al krystallisiertes Si wird wegen der großen Affinität des Al zum O_2 voraussichtlich wenig O_2 enthalten; es ist thermoelektrisch positiv. Aus Ag krystallisiertes Si, das aus ähnlichen Gründen voraussichtlich einen größeren O_2-Gehalt haben dürfte, ist dagegen thermoelektrisch negativ. Das bestätigt die früher geäußerte Auffassung über den Zusammenhang zwischen O_2-Gehalt und thermoelektrischem Vorzeichen des Si. (Ztschr. f. anorg. Ch. **97**. 56—72. 12/9. [Frühjahr 1913]; Charlottenburg, Elektrochem. Inst. d. Techn. Hochschule.) Byk.

Alfredo Cavazzi, *Über die Zusammensetzung und Löslichkeit des sauren Calciumcarbonats.* Vf. weist experimentell nach, daß das saure Salz, welches sich durch Einw. von Kohlensäureanhydrid auf Kalkwasser oder durch Einw. eines kohlensäurehaltigen Wassers auf neutrales Calciumcarbonat entsteht, wirklich das

Bicarbonat, $Ca(HCO_3)_2$, ist. Die größte Menge $CaCO_3$, welche sich bei längerem Schütteln (nicht unter 10 Stunden) in 1 l CO_2-gesättigten Wassers von 0° bei Ggw. von überschüssigem CO_2 von Atmosphärendruck löst, ist 1,56 g entsprechend 2,5272 g Bicarbonat. Unter analogen Bedingungen lösen sich in 1 l W. von 15° bei mehrtägigem Schütteln 1,1752 g $CaCO_3$, entsprechend 1,9038 g Bicarbonat. Läßt man einen sehr starken CO_2-Strom durch gesättigtes Kalkwasser von 15° streichen, so entsteht zuerst eine starke Trübung, aber nach etwa 1 Minute erhält man eine fast klare und stark übersättigte Lsg. von Bicarbonat, die in der sehr kurzen Zeit ihrer Beständigkeit in 1 l 2,29 g $CaCO_3$ entsprechend 3,71 g Bicarbonat enthält. (Gazz. chim. ital. **46**. II. 122—35. 1/8.) Posner.

J. Stark, *Der Träger der Haupt- und Nebenserien der Alkalien, alkalischen Erden und des Heliums.* (Vgl. S. 302.) Vf. entwickelt den Begriff des optisch freien positiven Atomions. In He von Zimmertemp., das keiner Ionisierung von außen unterworfen ist, kommen, wie aus dem Fehlen auch der geringsten Ionisation folgt, positive Atomionen nicht in merklicher Zahl vor. Aus der verhältnismäßig großen Ionisierungsspannung läßt sich weiter folgern, daß bei Zimmertemp. auch keine Quantenpaare Heliumatomion-Elektron und somit auch keine optisch freien, elektrisch unfreien positiven Atomionen in merklicher Zahl auftreten. In nicht ionisiertem He von Zimmertemp. sind also die Moleküle ausschließlich einzelne neutrale Atome. Nun läßt sich an He von Zimmertemp. Absorption nicht beobachten. Hieraus folgt, daß der Träger der Haupt- und Nebenserien von He und gemäß spektraler Analogie auch der Träger der Duplethaupt- und Nebenserien der Alkalien und der alkalischen Erden nicht das neutrale Atom ist. Der Träger der Haupt- und Nebenserien in den Kanal- und Anodenstrahlen ist das elektrisch freie positive Atomion. Vf. schildert eingehend den Zustand des Trägers der Haupt- und Nebenserien der Alkalien in der Flamme und in den Dämpfen mäßiger Temp. und erörtert einige anschließende Fragen. (Ann. der Physik [4] **51**. 220—36. 10/10. [26/7.].) Byk.

R. Seligman und **P. Williams**, *Die Einwirkung von Salpetersäure auf Aluminium.* (Vgl. Vff., Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 88; C. **1916**. I. 1010.) Das Metall wurde in Form dünner gerollter Streifen von 0,5 mm Dicke und 70 × 25 mm Größe verwendet. Um Unterschiede im physikalischen Zustande zu vermeiden, wurden die Streifen anfänglich auf 440° erwärmt. Später wurde gefunden, daß dies nicht ausreichte, um Gleichmäßigkeit zu erreichen, infolge von Änderungen, denen das Metall nach dem Anlassen unterlag. Meist waren aber diese Unterschiede nicht groß genug, um die Ergebnisse zu beeinflussen. Nach dem Anlassen wurden die Proben mit w. 5%ig. NaOH gereinigt, mit W. gewaschen, in w. HNO_3 (1 Raumteil HNO_3 [D. 1,42] verd. mit 1 Raumteil W.) eingetaucht, wieder gewaschen und bei 100—120° getrocknet. Die Zahlenwerte sind gegeben als mg Al gel. in 24 Stdn. auf 100 qcm („Löslichkeitsgrad"). Die einzelnen Verss. wurden in mit Glasstopfen verschließbaren Flaschen von 165 ccm Inhalt vorgenommen, an S. wurden je 130 ccm verwendet. Die Ergebnisse der Verss., deren Einzelheiten eingehend beschrieben werden, sind: Von bedeutendstem Einflusse auf den Grad der Löslichkeit des Al in HNO_3 ist die Temp. Bereits bei Steigerungen der Temp. um 10° kann sich die Löslichkeit um 100% vergrößern. Nach der Temp. ist die Konzentration der S. von großer Bedeutung. Die größte lösende Wrkg. entfalteten SS., die zwischen 20 und 40 Raumprozent HNO_3 (D. 1,42) enthielten, während andererseits S. aus Luft-N gewonnen, die 94,7% HNO_3 enthielt, fast ohne Einw. auf Al war. Der Löslichkeitsgrad einer Probe Al, die während 71 Tagen mit solcher S. in Berührung war, betrug nur 0,015 mg. Ein Gehalt der HNO_3 bis zu

),05% Cl oder 0,01% Jod hatte keinen Einfluß auf die lösende Wrkg. der S., dagegen erhöhte ein Gehalt von 0,04% H_2SO_4 den Löslichkeitsgrad von 36 auf 62 mg. Die lösende Wrkg. der S. wird durch einen Gehalt an Stickstoffoxyden beträchtlich erhöht. Amorphes Al wird viel stärker angegriffen als krystallinisches. Die Zus. des Al ist von viel geringerer Wichtigkeit, als bisher angenommen wurde; indes ist die Widerstandsfähigkeit des Al im allgemeinen um so größer, je reiner es ist. Gemischte SS. und H_2SO_4 greifen Al viel heftiger an als reine HNO_3. Die Einw. von HNO_3 auf Al-Blech ist vollkommen gleichmäßig, örtliche Angriffe wurden in keinem Falle beobachtet. Nach diesen Ergebnissen ist Al mit großem Vorteil zum Aufbewahren kalter starker HNO_3 zu verwenden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 365—72. 30/6. [5/6.*].) RÜHLE.

C. W. Bennett und **W. S. Burnham**, *Der passive Zustand der Metalle* (vgl. BENNETT und THOMPSON, S. 538). Nach Erörterung der bestehenden Theorien der Passivität stellen Vff. die These auf, daß in allen Fällen die Passivität durch einen Oxydationsvorgang bedingt ist. Es wurde gezeigt, daß dies kein uneigentlicher Oxydationsvorgang im Sinne einer Valenzzunahme, einer Wasserstoffentfernung oder des Zustandekommens einer O_2-Schicht sein kann. Also muß die B. eines eigentlichen Oxyds angenommen werden. Dieses Oxyd bildet am Metall durch Adsorption eine schützende Schicht. In den meisten Fällen ist dieses Oxyd unbeständig, wird aber durch Adsorption am Metall beständig gemacht. Beim *Fe* ist das Oxyd ein höheres als irgend eines der bekannten Eisenoxyde, beim *Cr* aber nicht. Der Edelgrad der Oberfläche, die langsame Veränderung der E.M.K. und die Unbeständigkeit bei erhöhter Temp. werden dadurch in befriedigender Weise erklärt. Die zum Schutz der Oberfläche erforderliche Oxydmenge ist sehr gering. Bei der weiteren Oxydation des die Anode bildenden Chroms wird CrO_3 erzeugt, und da dieses Oxyd l. ist, entstehen bei Chromauflösung 6-wertige Ionen. Fe löst sich nicht, da das etwa erzeugte höhere Oxyd nicht ll. ist. Die aufgelöste Fe-Menge rührt von der unmittelbaren Auflösung und Zers. des höheren Oxyds her. Dies geht bei Annahme irgend einer wahrscheinlichen Valenzzahl nicht quantitativ vor sich. Beim Cr ist das Oxyd nicht höher als CrO_3 und kann als $CrCrO_4''$ oder CrO_2 betrachtet werden. Das entsprechende Eisenoxyd kann nicht höher als FeO_3 sein und kann möglicherweise dem Chromoxyd ähnliches FeO_2 sein. Die Passivität des *Pb* wurde auch bei Abwesenheit einer sichtbaren Schicht beobachtet. Der Vorgang ist hier demjenigen, bei dem das Pb mit einer sichtbaren Schicht überzogen ist, ähnlich. In allen Fällen kommt somit die Passivität auf folgenden Vorgang hinaus: Das Metall wird durch Adsorption mit einer aus einem höheren Oxyd bestehenden Schicht, welche edler ist als das Metall selbst, überzogen, wobei letzteres vor der Wrkg. der Lsg. geschützt wird. Man mißt die E.M.K. der Lsg., nicht des Metalls. Mit dieser Anschauung lassen sich nach Meinung der Vff. alle Tatsachen der Passivität leicht erklären. (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 377—398. 1/10. [17/2.]; Ithaka, New York.) BYK.

A. G. Worthing, *Die Wärmeausdehnung von Wolfram bei Gluttemperaturen.* In Ergänzung seiner früheren Mitteilung (S. 460) bringt Vf. noch einige kurze Angaben über die Anstellung der Verss. und die zur Berechnung der Ergebnisse verwendete Formel. (Journ. Franklin Inst. **181**. 857. Juni.) RÜHLE.

Richard Lorenz und **I. Posen**, *Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen Nr. 8. Bestimmung der Beweglichkeit einiger anorganischer Komplexionen.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **94**. 265; C. **1916**. I. 1110; ferner S. 301 und POSEN, Diss. Frankfurt a. M. 1916.) Vff. führten an folgenden *komplexen Kobalt- u. Platinsalzen*

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$; $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$; $[Co(NH_3)_5Br](NO_3)_2$; $[Co(NH_3)_5Br]Br_2$; $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$; cis$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$; trans$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$; $[Co\ en_3]Cl_3$ (en bedeutet Äthylendiamin); cis$[Co\ en_2(NH_3)_2]Cl_3$; $[CoPy_4Cl_2]Cl$ (Py bedeutet Pyridin); $[Co(NH_3)_5 \cdot H_2O]Cl_3$ $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$; $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$; $[Pt\ en_2]Cl_2$; trans$[Pt(NH_3)_2Py_2]Cl_2$; $[PtPy_4]Cl_2$ *Überführungsversuche* und *elektrische Leitfähigkeitsmessungen* aus. Durch den Vergleich von Überführungszahlen mit Leitfähigkeitswerten wurde die Art der *Ionenabspaltung bei einigen komplexen Kobaltchloriden* (8) bestimmt; die *elektrochemische Konstitutionsbest.* bestätigte die von WERNER aufgestellte Konstitution. (Ztschr. f. anorg. Ch. **96**. 81—98. 27/6. [20/4.] Frankfurt a. M. Inst. für physik. Chemie der Univ. u. Physik. Verein.) GROSCHUFF.

Richard Lorenz und **I. Posen**, *Beiträge zur Atomistik Nr. 8. Raumerfüllung und Beweglichkeit komplexer anorganischer Ionen.* (Vgl. LORENZ, Ztschr. f. anorg. Ch. **94**. 255; C. **1916**. I. 1104; LORENZ und POSEN, Ztschr. f. anorg. Ch. **94**. 265; C. **1916**. I. 1110 u. vorst. Ref.) Vff. berechneten unter Zugrundelegung der Formel von STOKES u. EINSTEIN, des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände und der von HEYDWEILER angegebenen Ionenvolumina von Cl^- u. Br^- die *Ionenbeweglichkeiten der Komplexionen von Kobalt- und Platinsalzen.* Als obere Grenze für die Vorausberechnung der Ionenbeweglichkeit (untere Grenze für die Raumerfüllung der Ionen) diente die Zustandsgleichung von VAN DER WAALS, nach der das Volumen beim absoluten Nullpunkt das Vierfache des von den Molekeln eingenommenen Raumes sein soll, als untere Grenze (obere Grenze für die Raumerfüllung) die Raumerfüllung der tetraedrischen Packung. Der Vergleich der auf die Weise vorausberechneten Werte mit den tatsächlich gefundenen Werten ergab, daß letztere mit Ausnahme der Aquosalze zwischen den berechneten Grenzwerten liegen. Diese Ionen wandern also im allgemeinen, wie auch bei den organischen Ionen früher gezeigt wurde, mit einer Geschwindigkeit, wie sie sich aus der Anwendung der Formel von STOKES u. EINSTEIN ergibt, wobei der darin vorkommende Radius dem der molekularkinetischen Anschauungen entspricht. Die experimentell gemessenen Beweglichkeiten der untersuchten komplexen anorganischen Ionen entsprechen im Mittel einer Raumerfüllung, die mit der Zustandsgleichung von REINGANUM in Übereinstimmung steht. Die stereochemische Konstitution hat keinen merkbaren Einfluß auf die Anwendbarkeit der Formel von STOKES und EINSTEIN. Ein Unterschied im Verhalten der untersuchten Ionen mit der Koordinationszahl 6 und derjenigen mit der Zahl 4 tritt nicht hervor. In vielen Fällen sinkt die Raumerfüllung der Stoffe mit steigendem scheinbaren Volumen.

Vff. stellten alle untersuchten Salze selbst dar und bestimmten die *Dichte* im festen Zustand, das *elektrische Leitvermögen* und in vielen Fällen auch die *Überführungszahl* von neuem, wobei die von WERNER angegebene Konstitution stets bestätigt werden konnte. $D.^{20}_4$ von *Benzol* (thiophenfrei; F. 5,61°) 0,8775 u. 0,8778 (die Abweichungen der in der Literatur vorhandenen exakten Beststt. sind nicht erklärlich); $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 1,7098; $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ 1,7696; $[Co(NH_3)_5Br](NO_3)_2$ 1,9632; $[Co(NH_3)_5Br]Br_2$ 2,4739; $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$ 1,7934; cis$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$ 1,8924; trans$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$ 1,8675; cis$[Co\ (en)_2(NH_3)_2]Cl_3 + H_2O$ 1,6426; $[Co\ (en)_2(NH_3)_2]Cl_3$ 1,644; $[Co\ (en)_3]Cl_3 + 3H_2O$ 1,5132; $[Co\ (en)_3]Cl_3$ 1,435; $[Co(Py)_4Cl_2]Cl + 6H_2O$ 1,3990; $[Co(Py)_4Cl_2]Cl$ 1,461; $[Co(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3$ 1,7629; $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$ 1,8363; $[Pt\ (en)_2]Cl_2$ 2,4395; trans$[Pt(Py)_2(NH_3)_2]Cl_2 + H_2O$ 2,1167; trans$[Pt(Py)_2(NH_3)_2]Cl_2$ 2,139; $[Pt(Py)_4]Cl_2 + 3H_2O$ 1,7360; $[Pt(Py)_4]Cl_2$ 1,898; $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ 2,737. (Ztschr. f. anorg. Ch. **96**. 217—30. 1/8. [22/5.] Frankfurt a. M. Inst. f. physik. Chemie der Univ. u. Physik. Verein.) GROSCHUFF.

Richard Lorenz und **I. Posen**, *Beiträge zur Atomistik. Nr. 9. Raumerfüllung und Beweglichkeit der einfachen anorganischen Ionen.* (Vgl. vorsteh. Ref.; ferner

LORENZ, Ztschr. f. physik. Ch. **73**; 252; C. **1910**. II. 275.) Unter Zugrundelegung der Formel von STOKES und EINSTEIN, des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände der Atomvolumina bei den elementaren Ionen und der von HEYDWEILLER gegebenen Ionenvolumina berechneten Vff. die Grenzwerte der *Ionenbeweglichkeiten* einiger einfacher zusammengesetzter und einiger elementarer *anorganischer Ionen* und verglichen sie mit den bekannten experimentell bestimmten Beweglichkeiten. Bei 30 Fällen einfacher zusammengesetzter Anionen lagen die gefundenen Beweglichkeiten in 21 Fällen zwischen den berechneten (Übereinstimmung also in 70%). Wenig günstig ist die Übereinstimmung (15%) dagegen bei den elementaren Anionen u. Kationen, bei welchen von 20 Ionen nur 3 der Theorie folgten. Die Abweichungen fallen nach beiden Seiten, u. zwar zeigen die einwertigen durchweg zu schnelle Wanderung, die zweiwertigen zu langsame. Auch die aus den HEYDWEILLERschen Ioneneigenräumen berechneten Beweglichkeiten stimmen in keiner Weise mit den aus den Atomvolumina berechneten Grenzwerten überein; die Abweichungen liegen auch hier auf beiden Seiten. (Ztschr. f. anorg. Ch. **96**. 231 bis 236. 1/8. [25/5.] Frankfurt a. M. Inst. f. physik. Chemie der Univ. u. Physik. Verein.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

J. Lifschütz, *Zur Kenntnis des Oxycholesterins und seiner Ester. II. Mitteilung.* (I. Mitteilung C. **1914**. I. 1257.) Zur Ermittlung des zweiten Sauerstoffatoms im Oxycholesterin, $C_{27}H_{46}O_2$, stellte Vf. das *Oxycholesterinbenzoat* her. Durch Schmelzen mit Benzoesäureanhydrid und darauffolgendem Digerieren auf dem Wasserbade bei 50—60° 22—25 Stdn. wird es aus Oxycholesterin erhalten. Der Körper ist in Methylalkohol sehr schwer löslich, was seine leichte Isolierung ermöglicht. *Oxycholesterinbenzoat*, $C_{27}H_{44}O_2(C_6H_5CO)_2$, amorpher Körper, ll. in Chlf., Ä., CS_2 u. KW-stoffen, wl. in A., noch weniger l. in CH_3OH, unl. in W.; kein scharfer F. ergibt alle Rkk. des Oxycholesterins; durch Verseifung mit alkoh. KOH spaltet er sich in Benzoesäure u. Oxycholesterin. Spektralanalytisch und gewichtsanalytisch konnte nachgewiesen werden, daß der erhaltene Ester ein *Dibenzoat* und das ihm zugrunde liegende Oxycholesterin als zweiwertiger Alkohol anzusprechen ist. Weiter wird dargetan, daß die von WESTPHALEN (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1064; C. **1915**. II. 315) dargestellten *α- und β-Cholesterinoxyde* nicht mit dem *Oxycholesterin* identisch sind. Auch der aus der Hundeleber isolierte neue Cholesterinstoff (vgl. C. **1914**. II. 499) ist nicht mit den WESTPHALENschen Cholesterinoxyden identisch. (Ztschr. f. physiol. Ch. **96**. 342—54. 21/3. [3/2.] Hamburg.) PFLÜCKE.

Peter Bergell, *Über das Taurin.* Es wird das *Natriumsalz* des *β-Naphthalinsulfotaurins* beschrieben, eine Verb., die den Nachweis von 0,1 g Taurin im Harn ermöglicht. *β-naphthalinsulfoaminoäthansulfosaures Natrium*, $C_{10}H_7SO_2—NH·CH_2·CH_2·SO_2—ONa$, aus Taurin in alkal. Lsg. durch Schütteln mit β-Naphthalinsulfochlorid in Ä.; Blätter mit Perlmutterglanz aus A., F. bei 247° (korr.), l. in der mehrfachen Menge sd. W.; in der ca. 8fachen Menge W. bei gewöhnlicher Temp., weit schwerer l. in A. (40fache Menge sd. A.), wl. oder unl. in k. Essigester, Aceton, Ä., Bzl., l. in CCl_4; die Verb. ist krystallwasserfrei. — Das *Barytsalz*, Blätter, weniger l. in W. u. leichter l. in A. als das Na-Salz; Zersetzungspunkt oberhalb 250°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **97**. 260—63. 10/6. [29/4.].) PFLÜCKE.

H. Staudinger, *Über aliphatische Diazoverbindungen. Zusammenfassende (3.) Mitteilung.* (2. Mitteilung: STAUDINGER, KUPFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 501;

C. 1912. I. 892. Vgl. auch die folgenden Reff.) Aliphatische Diazoverbb. werde durch Oxydation von Hydrazonen der Aldehyde und Ketone erhalten. Leich zugänglich und verhältnismäßig beständig sind die disubstituierten aromatische Diazoverbb., die man aus Hydrazonen aromatischer Ketone gewinnen kann, z. B das Diphenyldiazomethan und seine Substitutionsprodd. Unbeständiger sind da Phenyldiazomethan und seine Derivate, noch weniger haltbar die aliphatisch sub stituierten Diazoverbb., das Phenylmethyldiazomethan und das Dimethyldiazo methan. Fast alle diese Diazoverbb. sind schon von CURTIUS beobachtet, aber al Tetrazene angesprochen worden. Der Vf. hat ferner aus einigen Nitrosomethan derivaten Isodiazotate hergestellt, um sie in Diazoverbb. überzuführen; diese Me thode eignet sich zur Darst. des Diazoessigesters. Die sogenannten Diazoanhydrid WOLFFs werden leicht durch Umsetzung von Diazoessigester mit Säurehaloider erhalten. — Die neuen Diazoverbb. sind tiefgefärbt; Diphenyldiazomethan blaurot Dimethyldiazomethan rot. Die Farbvertiefung tritt hier ganz besonders intensiv auf; schon Methylgruppen rufen eine starke Farbvertiefung hervor, aber nur zwei Methylgruppen, nicht eine. Ähnliches findet sich bei den Ketenen. — Die Be ständigkeit der Diazoverbb. ist sehr verschieden; zwischen das außerordentlich explosive Diazomethan und den sehr beständigen Diazomalonester schiebt sich eine Reihe von Zwischenstufen. Bei der Zers. einiger Diazoverbb., z B. der des Diphenyl diazomethans, beobachtet man ein eigentümliches violettes Leuchten. Die Vermutung, daß hier aktiver Stickstoff auftrete, hat sich nicht bestätigt. — Methylenderivate, deren B. bei der Zers. der aromatischen Diazoverbb. zu erwarten ist, z. B. Diphenyl methylen aus Diphenyldiazomethan, lassen sich in freiem Zustande infolge ihrer großen Unbeständigkeit nicht fassen. An ihrer Stelle treten andere Prodd. auf, und zwar kann die Rk. im wesentlichen in 3 Richtungen verlaufen. Es entstehen erstens Ketazine durch Anlagerung des Diphenylmethylens an unverändertes Diazo prod. Zweitens tritt Polymerisation des Methylenderivates zu einem Äthylenderivat ein, z. B. bei der Zers. des Diphenylendiazomethans. Das Methylenderivat ver ändert sich drittens in monomolekularer Richtung, wie dies z. B. von STAUDINGER und KUPFER am Diphenylbisdiazoäthan beobachtet wurde. Die von SCHROETER beobachtete Umbildung des Phenylbenzoyldiazomethans in Diphenylketen hat sich auf die Diazoanhydride WOLFFs übertragen lassen und zu einer neuen Reihe von Ketenen geführt. Einige Rkk. der Diazoverbb. können als Additionsreaktionen intermediär gebildeten Methylenverbb. aufgefaßt werden. Hierher gehört die B. von Ketonen bei der Einw. von Sauerstoff auf Diazokörper z. B. von Benzophenon aus Diphenyldiazomethan, sowie die B. des Ketens, $CH_2:CO$, aus Diazomethan und CO.

Die mannigfache Rkk. der Diazoverbb. lassen sich gut nach der von THIELE und ANGELI vorgeschlagenen Formulierung erklären und in drei Gruppen einteilen:

$$\text{I.}\quad R_2C:N:N + HX \rightarrow R_2CH\cdot\underset{\underset{X}{|}}{N}:N \rightarrow R_2C\!<\!\begin{matrix}H\\X\end{matrix} + N_2$$

(z. B. Einw. von Halogenen, Säuren, W. etc.).

$$\text{II.}\quad R_2C:N:N + HX \rightarrow R_2C:N\cdot N\!<\!\begin{matrix}X\\H\end{matrix}, \text{ bezw. } R_4C:N\cdot N:CR_2$$

Ketazinbildung, Reduktion, Einw. von GRIGNARDschem Reagens).

$$\text{III.}\quad R_2C:N:N + X:X \rightarrow R_2C\cdot\underset{\underset{X\text{—}X}{|}}{N}:N$$

(Anlagerung von ungesättigten Verbb.).

Die Frage nach der *Konstitution* der Diazoverbb. wird aber durch die *Diazo-*

nhydride Wolffs kompliziert, deren Rkk. teilweise von den der aliphatischen Diazoverbb. abweichen, ohne daß dadurch eine anderweitige Formulierung bewiesen ist. Die B. von Thiodiazolderivaten bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf die Diazoanhydride kann nicht als eine nur dieser Körperklasse zukommende Rk. angesehen werden, da auch das Phenylbenzoyldiazomethan mit Schwefelwasserstoff ein Thiodiazolderivat liefert. Eine abweichende Formulierung der Diazoanhydride kann weder durch ihre große Beständigkeit, noch durch ihre geringe Farbe begründet werden. Aus einem Vergleich der Diazoverbb. ergibt sich, daß die nicht carbonylsubstituierten Diazoverbb. zum großen Teil tief gefärbt und sehr reaktionsfähig sind, und die monocarbonylsubstituierten heller, größtenteils nur gelb gefärbt und gegen Säuren, Säurechloride usw. viel weniger reaktionsfähig sind, während die dicarbonylsubstituierten nur eine sehr schwache Färbung aufweisen und eine große Beständigkeit gegen Säuren und Säurechloride zeigen. Der Einfluß des Carbonyls auf die Diazogruppe beruht bei den carbonylsubstituierten Diazoverbb. nicht auf der B. eines Furodiazolringes. Die Diazoanhydride sind als disubstituierte β-Dicarbonylverbb., $R \cdot CO \cdot CN_2 \cdot CO \cdot R$, aufzufassen; dem entspricht auch ihr Verhalten, z. B. bei der Spaltung mit Natriumäthylat:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CN_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_3 + CHN_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5.$$

Im Anschluß an den Nachweis, daß allen *Diazoverbb.* einschließlich der Diazoanhydride die gleiche *Konstitution* zukommt, erörtert der Vf. die Frage, ob die *Thiele-Angelische* oder die *Curtiussche Formulierung* die richtige ist, und kommt zu dem Schluß, daß die letztere den Vorzug verdient. Durch sie läßt sich die Wrkg. der Carbonylgruppe auf die Diazogruppe sowohl in bezug auf Farbe wie auf Reaktionsfähigkeit in folgender Weise erklären. Die Diazoverbb. sind Azomethylenderivate. Auf die Azogruppe wirkt, wie auf andere chromophore Gruppen, das Carbonyl nur in α-Stellung farbvertiefend, nicht aber in β-Stellung. Vom farbosen Azomethan leitet sich der farbige Azodicarbonsäureester und das farbige Azodibenzoyl ab, dagegen sind die Azoisobuttersäureester fast farblos. Im Diazoessigester und Diazomaloester steht nach der Curtiusschen Formulierung das Carbonyl zur Azogruppe in β-Stellung, und die Verbb. haben also annähernd dieselbe Farbe wie das an sich schon farbige Diazomethan. Für die Erklärung der Rkk. der Diazoverbb. mit Hilfe der Curtiusschen Formel ist die Beobachtung zu berücksichtigen, daß sich eine Hydraziverb. sehr leicht in ein Hydrazon umlagert, daß also ein analoger Dreiring sehr leicht aufgespalten wird:

$$(C_6H_4)_2C\begin{cases} N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{cases} \rightarrow (C_6H_4)_2C : N \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5)_2.$$

Dementsprechend können die Rkk. der Diazoverbb. mittels der Curtiusschen Formel durch die Annahme einer Ringaufspalung erklärt werden. Die Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der Diazoverbb. gegen Säuren, Säurechloride, Halogene und gegen ungesättigte Verbb. müssen danach auf einer verschiedenen Tendenz der Ringaufspaltung beruhen, und die Carbonylgruppe, speziell die Carboxäthylgruppe muß die Festigkeit des Dreiringes bedeutend erhöhen. Für eine derartige Wrkg. dieser Gruppe gibt es eine Reihe von Beispielen. So sind die Trimethylencarbonsäuren beständiger als das Trimethylen. Außer der Carbonylgruppe wirken auch andere ungesättigte Gruppen auf die Diazogruppe farberhöhend und verringern die Reaktionsfähigkeit gegen Säuren z. B. beim Vinyldiazomethan, Diazoacetonitril usw. — Bei der Curtiusschen Formulierung können folgende Reaktionsmöglichkeiten der Diazoverbb. unterschieden werden. 1. Rkk. unter Auf-

spaltung des Ringes. Diese erfolgen bei der Einw. von Säuren, Basen, W., Alkoholen, Halogen, Säurehaloiden:

$$R_2C<\overset{N}{\underset{N}{\|}} + HCl \rightarrow R_2CH \cdot N : N \cdot Cl \rightarrow R_2CHCl + N_2.$$

Die Zwischenprodd. dürften in der Regel nicht beständig sein, und nur in vereinzelten Fällen, z. B. bei der Einw. von KCN auf Diazoaceton, zu fassen sein. Durch Aufspaltung des Dreirings kann ferner das Verhalten des Diphenyldiazomethans, des Diphenylendiazomethans und des Diazoessigesters bei der Ruduktion nach der PAALschen Methode erklärt werden; bei dieser Rk. entstehen Diphenylmethan, Fluoren, bezw. Essigester neben Stickstoff. Ferner erfolgt auch die Anlagerung von ungesättigten Verbb. und die B. von Ketazinen unter Ringspaltung. 2. In einigen Fällen wird auch Addition an die Azogruppe erfolgen, besonders dann, wenn die Tendenz zur Ringspaltung gering ist. Die primären Hydraziverbb. dürften nach den bisherigen Erfahrungen sehr unbeständig sein und sich in Hydrazone umlagern, z. B.:

$$(C_2H_5 \cdot O \cdot OC)_2C<\overset{N}{\underset{N}{\|}} \rightarrow (C_2H_5 \cdot O \cdot OC)_2C<\overset{NH}{\underset{NH}{|}} \rightarrow (C_2H_5 \cdot O \cdot OC)_2C : N \cdot NH_2.$$

3. Stickstoffabgabe beim Erhitzen unter primärer B. von Methylenderivaten. Diese Zers. wird von Substituenten ganz anders beeinflußt als die unter 1. erwähnte Ringöffnung. Die Tendenz der Stickstoffabgabe beim Erhitzen steht nämlich in keinem Zusammenhange mit der Stabilität der Diazoverbb. gegen Säuren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1884—97. 23/9. [27/7]. Zürich. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule). SCHMIDT.

H. Staudinger und **Alice Gaule**, *Vergleich der Stickstoffabspaltung bei verschiedenen aliphatischen Diazoverbindungen. Aliphatische Diazoverbindungen. 4. Mitteilung.* (Vgl. das vorhergehende Ref. und die folgenden Reff.) Die Vff. untersuchen an einer Reihe von aliphatischen Diazoverbb., ob die Tendenz der Stickstoffabspaltung zu der Intensität der Färbung in Beziehung steht, und ob Substituenten beide Eigenschaften in bestimmter regelmäßiger Weise beeinflussen. Die Geschwindigkeit der Stickstoffabspaltung läßt sich leicht messen und ermöglicht, durch Vergleich zu einer Übersicht über die Körperklasse zu kommen. — Stickstoffabspaltung mit Säuren. Nach BREDIG u. FRAENKEL (Ztschr. f. Elektrochem. **11**. 525; C. **1905**. II. 805) ist die Geschwindigkeit der katalytischen Zers. des Diazoessigesters proportional der Konzentration der katalytisch wirkenden Wasserstoffionen. Wie die Vff. festgestellt haben, besteht auch in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln, wie Cumol u. Brombenzol, eine Abhängigkeit zwischen der Säurestärke u. der Geschwindigkeit der Stickstoffabspaltung. Die auf Grund dieser Abhängigkeit gefundenen Unterschiede ermöglichen die Einordnung der untersuchten Diazoverbb. in eine Reihe, die mit dem zersetzlichsten, dem Phenylmethyldiazomethan, beginnt u. mit dem reaktionsträgsten, dem Diazomalonester, schließt. Im allgemeinen sind Diazoverbb., die kein Carbonyl der Diazogruppe benachbart haben, gegen Säuren am wenigsten beständig; größere Beständigkeit zeigen solche mit einer Carbonylgruppe; am beständigsten sind Verbb. mit zwei Carbonylen. Von den „Diazoanhydriden" zu den übrigen Diazoverbindungen ist insofern ein Sprung, als letztere mit Trichloressigsäure (in Cumollösung) bei 0° merkbar, teilweise sehr heftig Stickstoff abspalten, erstere dies gar nicht oder nur äußerst langsam tun und erst bei 100° reagieren. Diese Lücke dürfte bei der Unters. weiterer Diazoverbb. verschwinden. Für den Einfluß der Acetyl-, Benzoyl- u. Carbäthoxylgruppe auf die Säurebeständigkeit von Diazoverbb. ergeben sich

noch keine bestimmten Schlüsse. — Stickstoffabspaltung in der Wärme. Allgemeine Regeln für den Verlauf der Zers. von Diazoverbb. unter dem Einfluß der Wärme lassen sich nicht aufstellen. Die Methylgruppe scheint die Tendenz zur Stickstoffabspaltung zu erhöhen. Ferner wirkt die Carbonylgruppe nicht immer stabilisierend auf die Tendenz der Stickstoffabspaltung. Die Anwesenheit der Benzoylgruppe setzt die Beständigkeit einer Diazoverb. herab, während die Carboxyäthylgruppe einen besonders stabilisierenden Einfluß, auch erhöhter Temp. gegenüber, auszuüben scheint. Das verschiedene Verhalten von Diazoverbb. gegen Säuren u. erhöhte Temp. wird unter Annahme der CURTIUSschen Formulierung verständlich. Es liegen zwei verschiedene Prozesse vor. Säuren lagern sich primär unter Öffnung des Ringes an, worauf sofort Stickstoff abgespalten wird; diese Ringöffnung wird durch Carbonyl verhindert. In der Hitze tritt dagegen eine Dissoziation in Methylen und Stickstoff ein, die in ganz anderer Weise von Substituenten beeinflußt wird. — Farbe u. Reaktionsfähigkeit (vgl. auch die Zusammenstellung im Original). Es bestehen einige Beziehungen zwischen der Farbe der Diazoverbb. und ihrem Verhalten gegen Säuren. Bei den Diazoverbb. ohne Carbonyl vertieft sich die Farbe bei Einführung von Phenyl an Stelle von Wasserstoff. Hier wächst mit der Vertiefung der Farbe die Beständigkeit gegen Säuren. Steht neben der Diazogruppe eine Carbonylgruppe, so hellt die Farbe auf u. nimmt die Reaktionsfähigkeit gegen Säuren ab. Dies zeigt sich an dem sehr zersetzlichen braunroten Phenyldiazomethan u. dem reaktionsträgen gelben Benzoyldiazomethan u. tritt ferner in den Reihen Diphenyldiazomethan, Phenylbenzoyldiazomethan, Dibenzoyldiazomethan und Dimethyldiazomethan, Acetylmethyldiazomethan und Diacetyldiazomethan zutage. Hier besteht also ein Zusammenhang. Dieser fehlt bei carbonylhaltigen Verbb. verschiedener Reihen. Zwischen Farbe und Zersetzlichkeit durch Wärme läßt sich keine Abhängigkeit finden.

Acetonhydrazon, $C_3H_6N_2$. Aus dem Ketazin u. wasserfreiem Hydrazin bei 100°. F. 115—120°. — *Dimethyldiazomethan*, $(CH_3)_2CN_2$. Aus dem Hydrazon in Xylol mittels HgO. Leichtbewegliche rote Fl. von unangenehmem, betäubendem Geruch; $Kp._{14}$ — 31,2°; zers. sich bei Zimmertemp. unter Entw. von Stickstoff. Bei der Zers. in konz. Lsg. entsteht Ketazin. Mit Säuren, auch mit schwacher Essigsäure, reagiert Dimethyldiazomethan sofort sehr heftig, ebenso mit Oxalylchlorid. — *Phenyldiazomethan*, $C_6H_5 \cdot CHN_2$. Aus Benzalhydrazin in niedrigsiedendem PAe. mittels HgO. Braunrote Fl., $Kp._{15}$ 81°; $Kp._{1,5}$ ca. 37—43°; erstarrt bei — 80° zu einer hellroten Krystallmasse, die bei ca. — 20° wieder schm. Verpufft meist erst bei höherem Erhitzen. Zers. sich beim Destillieren auch unter vermindertem Druck unter B. von Benzalazin. Ist in der Kälte ziemlich haltbar. Zers. sich in sd. Xylol rasch, in sd. Bzl. langsamer unter Stickstoffentw. Bei der Zers. sowohl für sich, als auch in Xylollsg. entsteht quantitativ Benzalazin; die B. von Stilben konnte dabei nicht beobachtet werden. Phenyldiazomethan reagiert mit Säuren auch mit verd. Essigsäure sehr leicht; mit letzterer entsteht Essigsäurebenzylester. Nach den Angaben von HANTZSCH u. LEHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 903; C. **1902**. I. 855) wird kein reines Phenyldiazomethan erhalten. — *Phenyldiazomethan-o-carbonester* (s. u. 11. Mitteilung). Ist in festem Zustande einige Tage haltbar. Verpufft beim Erhitzen. Zers. sich in sd. Xylol, in Cumol bei 100° und in verd. Essigsäure unter Stickstoffabgabe. — *Acetophenonhydrazon*. Bei 30stg. Erhitzen des Ketazins mit wasserfreiem Hydrazin auf 125—130°. Krystalle aus PAe., F. 22°; zers. sich beim Stehen unter B. von Ketazin u. Hydrazin. — *Phenylmethyldiazomethan*, $C_6H_5 \cdot CN_2 \cdot CH_3$. Aus dem Acetophenonhydrazon in PAe. mittels HgO. Dunkelrotes, süßlich riechendes Öl; erstarrt beim Abkühlen auf — 80° zu hellroten Krystallen, die bei ca. — 10° schmelzen. Zers. sich bei Zimmertemp. unter Stickstoffentw. Ist in Lsgg. haltbarer. Bei der Zers. für sich oder in Lsg.

entsteht Ketazin. Die Zers. wird durch Schwefelkohlenstoff beschleunigt. Gegen Säuren ist die Verb. sehr empfindlich. Verd. Lsgg. von Benzoesäure und Essigsäure wirken momentan unter Stickstoffentw. ein. Mit ersterer entsteht Benzoesäure-α-phenyläthylester neben Ketazin. — *Diphenyldiazomethan*, $(C_6H_5)_2CN_2$. Tiefblaurot; F. 28—30°; ist bei Zimmertemp. einige Tage haltbar; zers. sich in sd. Xylol stürmisch; verpufft mit Eg. Über die Zersetzungsgeschwindigkeit in Cumol bei Ggw. von Säuren (Essigsäure, Monochlor-, Dichlor- u. Trichloressigsäure) bei 0°, sowie über die in Cumol bei 100° in Abwesenheit von Säuren s. im Original; das gleiche gilt für die entsprechenden Angaben der folgenden Verbb. — *Diphenylendiazomethan*, $(C_6H_4)_2CN_2$. Tieforangerot; F. 95°; bei Zimmertemp. monatelang haltbar; zers. sich in sd. Xylol mäßig lebhaft, in Eg. stürmisch. — *Phenylbenzoyldiazomethan*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CN_2 \cdot C_6H_5$. Orangefarben; F. 79°; ist bei Zimmertemp. einige Tage haltbar; zers. sich in sd. Xylol stürmisch, in Eg. sehr lebhaft. — *Diazoessigsäuremethylester*. Citronengelb; $Kp._{10}$ 3°; ist bei Zimmertemp. haltbar; explodiert beim Erhitzen heftig; zers. sich in sd. Xylol langsam, in Eg. nicht sofort; verpufft mit Dichloressigsäure. — *Diazoessigsäureäthylester*, $CHN_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Citronengelb; $Kp._{11}$ 46°; ist bei Zimmertemp. haltbar; zers. sich beim Erhitzen ohne Explosion; zers. sich langsam in sd. Xylol, sehr langsam in Eg.; verpufft mit Dichloressigsäure. — *Diazoacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHN_2$. Hellgelb; F. 50°; ist bei Zimmertemp. haltbar; zers. sich in sd. Xylol u. mit aeth. Monochloressigsäure langsam, mit Dichloressigsäure stürmisch; wird in Eg. nicht verändert. — *Dibenzoyldiazomethan*, $(C_6H_5 \cdot CO)_2CN_2$. Blaßgelb; F. 114°; ist bei Zimmertemp. haltbar; zers. sich in sd. Xylol lebhaft; ist in der Kälte gegen Säuren beständig. — *Acetylbenzoyldiazomethan*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CN_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Blaßgrünlichgelb; F. 62°; ist bei Zimmertemp. beständig; zers. sich in sd. Xylol lebhaft, in sd. Dichloressigsäure mäßig lebhaft. — *Diacetyldiazomethan*, $(CH_3 \cdot CO)_2CN_2$. Man reduziert Isonitrosoacetylaceton mit Zinkstaub und Zinkfeile in H_2SO_4 und diazotiert das Reduktionsprod. bei —4°. Tiefcitronengelbes Öl; $Kp._{0,1}$ 57°; verpufft beim Erhitzen sehr heftig; ist bei Zimmertemp. beständig; zers. sich in sd. Xylol lebhaft, mäßiger in Dichloressigsäure. — *Benzoyldiazoessigsäuremethylester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CN_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Fast farblos; F. 84°; ist bei Zimmertemp. haltbar; wird in sd. Xylol mäßig zers.; läßt sich aus sd. Dichloressigsäure umkrystallisieren u. wird von dieser nur sehr langsam zers. — *Acetyldiazoessigsäuremethylester*, $CH_3 \cdot CO \cdot CN_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Hellgelb; $Kp._{12}$ 83°; ist bei Zimmertemp. haltbar; zers. sich langsam in sd. Xylol und sd. Dichloressigsäure. — *Diazomalonsäureäthylester*, $CN_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Blaßgelb; $Kp._{10-11}$ 106—108°; ist bei Zimmertemp. haltbar; zers. sich kaum in sd. Xylol u. in sd. Dichloressigsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1897—1918. 23/9. [27/7.]. Zürich. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

H. Staudinger und **J. Siegwart**, *Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazoverbindungen. Aliphatische Diazoverbindungen. 5. Mitteilung.* (Vgl. die vorhergehenden und die folgenden Reff.) Diazoanhydride geben bei der Einw. von Schwefelwasserstoff nach den bisherigen Unterss. Thiodiazolderivate, während aliphatische Diazoverbb. zu Hydrazonen reduziert werden. Der Unterschied ist nicht wesentlich, auf ihn kann die andere Struktur der vermeintlichen Diazoanhydride nicht gegründet werden. Unter der Voraussetzung, daß alle Diazoverbb. einschließlich der Diazoanhydride gleich — und zwar nach der CURTIUSschen Formel — konstituiert sind, und daß Carbonylgruppen die Diazogruppe gegen Ringaufspaltung schützen, kann das verschiedenartige Verhalten von Diazoverbb. gegen Schwefelwasserstoff erklärt werden. Die Rkk. lassen sich in drei Gruppen einteilen. Schwefelwasserstoff wirkt auf die Diazoverbb., die sehr leicht zu Ringaufspaltung neigen, wie eine Säure unter B. von Mercaptanderivaten ein. So entsteht aus dem

Diphenyldiazomethan das Thiobenzhydrol. Analog dürften sich alle nicht carbonylsubstituierten Diazoverbb. verhalten. Carbonylhaltige Diazoverbb. werden durch Schwefelwasserstoff, besonders in Ggw. von Ammoniak, reduziert. Die hierbei primär entstehenden Hydraziverbb. werden sich in der Regel in die Hydrazone umlagern. So werden aus Diazoacetophenon und aus Diazomalonester durch Schwefelwasserstoff die entsprechenden Hydrazone erhalten. Bei carbonylhaltigen Diazoverbb. kann der Schwefelwasserstoff auch auf die Carbonylgruppe einwirken, wenn diese genügend reaktionsfähig ist. Die thiocarbonylsubstituierten Diazoverbb. können sich dann bei großer Reaktionsfähigkeit der CS-Gruppe weiter in Thiodiazolderivate umlagern. Hierdurch wird erklärlich, daß aus dem Benzoylacetyldiazomethan zwei Thiodiazolderivate entstehen können, daß dagegen der Benzoyl- und Acetyldiazoessigester nur ein Thiodiazolderivat liefert, während aus dem Diazomalonester kein Thiodiazolderivat erhalten wird. Monocarbonylhaltige Diazoverbb. mit reaktionsfähigem Carbonyl sollen demnach gleichfalls Thiodiazole geben. In der Tat erhält man aus dem Phenylbenzoyldiazomethan, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CN_2 \cdot C_6H_5$, das *Diphenylthiodiazol* (I.) Diazoessigester gibt entsprechend den Erwartungen kein Thiodiazolderivat.

I. $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C - N \\ \quad\;\; \| \qquad\quad > N \\ C_6H_5 \cdot C - S \end{array}$ II. $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \text{———} C \cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; \| \\ C_6H_5 \cdot C - S - C \cdot C_6H_5 \end{array}$

Thiobenzhydrol, $C_{13}H_{12}S$. Beim Einleiten von H_2S in eine alkoh. Lsg. von Diphenyldiazomethan, auch in Ggw. von NH_3. Gelbliches, unangenehm riechendes Öl; $Kp._{1,2}$. 128—130°. Phenylbenzoyldiazomethan gibt bei der Einw. von H_2S in alkoh. Suspension den Diphenylessigsäureäthylester und in gesättigtem alkoh. NH_3 das Diphenylacetamid, das auch neben wenig Diphenylthiodiazol bei der Einw. von farblosem oder gelbem Schwefelammonium auf die Diazoverb. in A. entsteht. — *Diphenylthiodiazol* (I.). Beim Einleiten von H_2S in eine alkoh. Suspension von Phenylbenzoyldiazomethan unter Zusatz einer verd., alkoh. Ammoniaklsg. Krystalle aus Ä., F. 93—94°; färbt sich am Licht gelb. Spaltet beim Kochen mit Naphthalin oder Benzoesäureester, sowie beim Erhitzen über freier Flamme ohne Lösungsmittel quantitativ den Stickstoff unter B. des *Tetraphenylthiophens* (II.) und eines gelben, bei 233—234° schm. Körpers ab. Die B. eines Ketens läßt sich hierbei nicht nachweisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1918—23. 23/9. [27/7.] Zürich. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

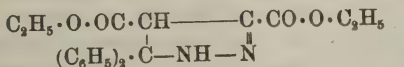
H. Staudinger und **J. Goldstein**, *Aliphatische Diazoverbindungen*. 6. Mitteilung. *Diphenyldiazomethanderivate*. (Vgl. die vorhergehenden und die folgenden Reff.) Die Vff. haben arylsubstituierte aliphatische Diazoderivate dargestellt, um zu prüfen, ob diese Verbb. unter Stickstoffabspaltung in freie Diarylmethylene übergeführt werden können. Das *Diphenylendiazomethan*, sowie das *Dimethoxydiphenyldiazomethan* lassen sich zwar leicht darstellen, geben auch leicht ihren Stickstoff ab, Diarylmethylene lassen sich aber nicht isolieren. *p-Methyl-* und *p-Dimethyldiphenyldiazomethan*, sowie *p-Dibromdiphenyldiazomethan* geben bei ihrer Zers. keine Anzeichen für die Entstehung von Methylenderivaten. In allen Fällen entstehen vielmehr die Ketazine. Verss. zur Darst. des Dibiphenyldiazomethans hatten nicht den gewünschten Erfolg; an Stelle der Diazoverbb. entsteht das entsprechende Ketazin. Das von CURTIUS und LANG (Journ. f. prakt. Ch. [2] **44**. 552; C. **92**. I. 297) dargestellte *Diazoisatin* geht beim Erhitzen in den von WAHL und BAGAUD (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 716; C. **1909**. I. 1576. Bull. Soc. Chim. de France **5**. 1039; C. **1909**. II. 2173) beschriebenen *isomeren Indigo* über:

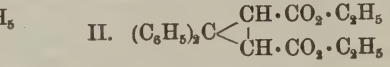
$$2\,C_6H_4 < \begin{matrix} CN_2 \\ NH \end{matrix} > CO \longrightarrow C_6H_4 < \begin{matrix} C \text{———} C \\ > CO \quad OC < \\ NH \qquad\quad HN \end{matrix} > C_6H_4.$$

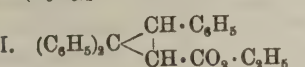
p-p'-Dimethylbenzophenonhydrazon, $C_{15}H_{16}N_2$. Beim Erhitzen von Ditolylketon mit Hydrazinhydrat in A. auf 150°. Krystalle aus A., F. 108—110°. — *Di-p-tolyldiazomethan*, $C_{15}H_{14}N_2$. Aus dem Hydrazon in Bzl. mittels gelben Quecksilberoxyds. Tiefviolette Krystalle aus Ä.; F. 101°; verpufft beim Erhitzen auf höhere Temp.; l. in Ä., PAe. und absol. A; Zers. sich beim Lösen in CS_2. — *Ditolylketonketazin*, $C_{30}H_{28}N_2$. Aus dem Diazokörper in sd. Bzl. oder durch vorsichtiges Erhitzen in absol. Vakuum. Gelbe Krystalle aus Eg., F. 190—191°. — *Tetra-p-tolyläthylen*, $C_{30}H_{28}$. Beim Stehen der Lsg. der Diazoverb. im CS_2. Krystalle aus Eg., F. 151°. Das von SCHWARZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**. 1530) beschriebene vermeintliche Tetratolyläthylen hat wohl eine andere Konstitution. — *Hydrazon des p-Methylbenzophenons*, $C_{14}H_{14}N_2$. Beim Erhitzen von p-Methylbenzophenon mit Hydrazinhydrat und A. auf 130°. Krystalle aus A., F. 80—81°. — *p-Tolylphenyldiazomethan*, $C_{14}H_{12}N_2$. Aus dem eben beschriebenen Hydrazon in Bzl. mittels HgO. Violettrote Nadeln aus PAe.; schm. bei ca. 53—55° (Zers.); ll. in Bzl., Ä. und A. Geht beim Aufbewahren, sowie beim Kochen in Bzl.-Lsg. unter Stickstoffabspaltung in das entsprechende Ketazin über. — *p-p'-Dibromdiphenyldiazomethan*, $C_{13}H_{10}N_2Br_2$. Beim Erhitzen von p-p'-Dibrombenzophenon mit Hydrazinhydrat in A. auf 160—170°. Krystalle aus A., F. 92—94°. — *p-p'-Dibromdiphenyldiazomethan*, $C_{13}H_8N_2Br_2$. Aus dem vorstehenden Hydrazon durch Oxydation mit HgO. Hellrote Krystalle aus PAe., F. ca. 90—92°. — *Ketazin des p-p'-Dibrombenzophenons*, $C_{26}H_{16}N_2Br_4$. Aus der Diazoverb. durch Kochen mit Bzl. oder durch Zers. im Vakuum. Krystalle aus Eg., F. 228—230°. — *Hydrazon des Dibiphenylketons*, $C_{25}H_{20}N_2$. Aus dem Keton, Hydrazinhydrat und A. bei 160°. Krystalle aus A., F. 172°. — *Benzalverb.*, $C_{32}H_{24}N_2$. Aus dem Hydrazon und Benzaldehyd in sd. A. Krystalle aus A., F. 69—70°. — Das *Ketazin des Dibiphenylketons*, $C_{50}H_{36}N_2$, wird an Stelle des Dibiphenyldiazomethans erhalten, wenn man die Bzl.-Lsg. des Hydrazons 8 Tage mit HgO schüttelt. Krystalle aus A., F. 190°. — Beim Erhitzen des Diazooxindols (Azoisatin) in Bzl. im Rohr auf 200° entsteht der von WAHL beschriebene *isomere Indigo*, $C_{16}H_{10}O_2N_2$ (s. Einleitung). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1923—28. 23/9. [27/7.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

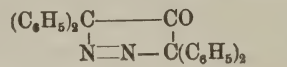
H. Staudinger, Eug. Anthes und F. Pfenninger, *Diphenyldiazomethan. Aliphatische Diazoverbindungen. 7. Mitteilung.* (Vgl. die vorhergehenden u. folgenden Reff.) Die Vff. haben das *Diphenyldiazomethan*, das bisher als ein sehr unbeständiger Körper angesehen wurde, in reinem Zustande isoliert und seine Reaktionsfähigkeit mit der des Diazomethans u. der des Diphenylketens verglichen. Mit Alkobol und Aminen reagiert das Diphenyldiazomethan sehr träge, mit organischen SS. lebhafter, aber langsamer als Diazomethan. Die Benzhydrilierung mit Diphenyldiazomethan erfolgt viel weniger leicht als die Methylierung mit Diazomethan. Dibenzalaceton und SCHIFFsche Basen reagieren nicht mit Diphenyldiazomethan. Sehr leicht erfolgt die Rk. mit Nitrosobenzol, Thiobenzophenon und Azodicarbonsäureester. Mit ungesättigten Säureestern, wie Fumarsäureester, Zimtsäureester, reagiert das Diphenyldiazomethan wie das Diazomethan, nur viel weniger leicht. Ungesättigte Verbb. ohne Carbonyl, wie Diphenyläthylen, Isopren, Tetrahydrobenzol, können mit Diphenyldiazomethan nicht zur Rk. gebracht werden. Ebensowenig haben sich die Reaktionsprodd. des Diazokörpers mit aromatischen KW-stoffen isolieren lassen. — Aus Fumarester entsteht bei der Einw. auf das Diphenyldiazomethan ein Pyrazolinderivat (I.), das beim Erhitzen unter Stickstoffentw. in das entsprechende Trimethylenderivat (II.) übergeht. Aus Zimtsäureester wird nur das Trimethylenderivat (III.) gewonnen. An Diphenylketen lagert sich das Diphenyldiazomethan unter B. der Verb. IV. an. Phenylisocyanat zeigt mit Diphenyldiazomethan keine Rk. Durch Schwefelkohlenstoff u. Senföl wird die Diazoverb. schneller als durch

andere Lösungsmittel unter B. von Tetraphenyläthylen zers. Läßt man CS_2 in Ggw. von Anilin einwirken, so entsteht Dithiocarbanilsäurebenzhydrylester, $(C_6H_5)_2CH \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, indem die unbeständige Dithiocarbanilsäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot SH$, die Diazoverb. zers. Auch mit Säurechloriden setzt sich das Diphenyldiazomethan um, und zwar mit Oxalylchlorid lebhafter als mit Phosgen. Mit letzterem Säurechlorid entsteht in niedrig sd. PAe. Diphenylchloressigsäurechlorid, $(C_6H_5)_2CCl \cdot COCl$, mit ersterem Diphenylchlorbrenztraubensäurechlorid, $(C_6H_5)_2CCl \cdot CO \cdot COCl$. Benzoylchlorid u. Chlorkohlensäureester lagern sich an Diphenyldiazomethan nicht an. Bei Ggw. von Benzoylchlorid zers. sich der Diazokörper in Tetraphenyläthylen. Dagegen setzt sich das Diphenyldiazomethan mit einer Reihe von anorganischen Säurechloriden um, wie Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Nitrosylchlorid, Schwefelchlorür und den ZINCKEschen aromatischen Schwefelchloridprodd. Mit Thionylchlorid erhält man statt des zu erwartenden Diphenylchlormethansulfinsäurechlorids, $(C_6H_5)_2CCl \cdot SOCl$, Diphenylchlormethan neben Schwefel und Schwefeldioxyd, mit Sulfurylchlorid statt des Diphenylchlormethansulfosäureshlorids, $(C_6H_5)_2CCl \cdot SO_2Cl$, ebenfalls Diphenylchlormethan neben Schwefeldioxyd. Diphenyldiazomethan gibt weder ein Polymerisationsprod., noch ein Anlagerungsprod. mit Alkali.

I. 

II. 

III. 

IV. 

Diphenyldiazomethan, $C_{13}H_{10}N_2$. Aus Benzophenonhydrazon in möglichst tiefsiedendem PAe. (Kp. 30—40°) mittels HgO. Blaurote Nadeln aus PAe.; schm. bei 29—30° zu einer tiefroten Fl.; zers. sich bei ca. 115° unter Verpuffung; ll. in Ä., Bzl., Essigester mit tiefbordeauxroter Farbe; etwas weniger l. in A. Zers. sich beim Stehen unter Entfärbung und B. des entsprechenden Ketazins; die Zers. erfolgt schneller im Sonnenlicht oder beim Belichten mit der Quecksilberlampe. Läßt man das Diphenyldiazomethan sich unter Verpuffen zers., so entstehen neben wenig Ketazin schmierige Prodd. Bei dieser Rk. beobachtet man kurz vor der Explosion eine blaue Lichterscheinung über dem Diphenyldiazomethan. Diese tritt auch ein, wenn man die Explosion in einer Äthylen- oder Acetylenatmosphäre vor sich gehen läßt. Die B. von aktivem Stickstoff hat sich nicht nachweisen lassen. Auch in einer Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre erfolgt die Zers. unter Auftreten eines bläulichen Phosphorescierens, während in einer Kohlensäureatmosphäre die Lichterscheinung besonders intensiv u. von gelblicher Farbe ist. — Von anderen Diazoverbb. zeigt das *Ditolyldiazomethan* die gleichen Erscheinungen. — Beim *Diphenylendiazomethan* tritt die Verpuffung viel rascher u. unerwarteter ein. Es ist nur einen Moment ein rötliches Flämmchen zu beobachten. *Diazodesoxybenzoin* und *Diazoessigsäureäthylester* leuchten nicht auf, dagegen beobachtet man bei der Explosion des *Diazoessigsäuremethylesters* ein schwach bläuliches Licht. — Bei Durchleiten von Sauerstoff durch eine Bzl.-Lsg. von Diphenyldiazomethan tritt keine Entfärbung ein. Die Diazoverb. ist nicht stark oxydabel. Bei der Einw. von ultraviolettem Licht auf den in Bzl. gel. Diazokörper erfolgt B. des Ketazins; neben diesem entsteht bei gleichzeitigem Einleiten von Sauerstoff Benzophenon. Kohlenoxyd und Nickelcarbonyl setzen sich mit Diphenyldiazomethan nicht um. Beim Kochen des Diazokörpers mit absol. A. entsteht neben dem Ketazin *Benzhydroläther*. Phenol gibt, im Überschuß verwendet, ein Öl, wahrscheinlich Benzhydrolphenyläther. Mit Benzoesäure in Ä. liefert Diphenyldiazomethan *Benzoesäurebenzhydryläther*. Ammoniak u. Anilin wirken in alkoh. Lsg. auf die Diazoverb. sehr langsam ein. Beim Erwärmen von Diphenyldiazomethan und Anilin auf dem Wasserbade entsteht

Diphenylmethylanilin. Mit HCl gibt die Diazoverb. in äth. Lsg. bei —80° als Hauptprod. *Diphenylchlormethan.* — *Dithiocarbanilsäurebenzhydrylester*, $(C_6H_5)_2CH \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Diphenyldiazomethan, Anilin und CS_2. Krystalle aus CS_2; F. 129—130°. — *5,5-Diphenylpyrazolin-3,4-dicarbonsäureäthylester* (I.). Aus Fumarsäurediäthylester und Diphenyldiazomethan in absol. Ä. Krystalle aus A., F. 137 bis 138°; wl. in A., Ä., Essigester, etwas leichter l. in Bzl. — *1,1-Diphenyltrimethylen-2,3-dicarbonsäureester* (II.). Beim Erhitzen der vorstehenden Pyrazolinverb. auf 190—200°. Krystalle aus A., F. 181°. — *1,1,2-Triphenyltrimethylen-3-carbonsäureäthylester* (III). Aus Zimtsäureester u. Diphenyldiazomethan. Krystalle aus A., F. 93°. Beim Verseifen des Esters erhält man die entsprechende, bei 192° schm. S., die in alkal. Lsg. gegen Permanganat beständig ist. — *Verb.* $C_{27}H_{20}ON_2$ (IV.). Aus Diphenylketen und Diphenyldiazomethan in absol. Ä. in einer Kohlensäureatmosphäre. Tiefgelbe Krystalle aus Ä. oder Bzl., F. 136°. Verpufft beim Erhitzen unter B. eines braunen Harzes, das im Dunkeln rötlichgelb leuchtet. Bei längerem, hohem Erhitzen wird die Verb. zers. und zeigt die Erscheinung nicht mehr. — Bei der Umsetzung von Oxalylchlorid mit Diphenyldiazomethan in niedrigsiedendem PAe. erhält man ein braunes Öl, das sich bei dem Vers., aus ihm das *Diphenylchlorbrenztraubensäurechlorid* durch Dest. im Vakuum zu isolieren, unter B. von Diphenylchloressigsäurechlorid zers. Um das Diphenylchlorbrenztraubensäurechlorid zu charakterisieren, wird es in das *Anilid*, $C_{21}H_{16}O_2NCl$, übergeführt, das sich aus Bzl. in Nadeln mit 1 Mol. Krystallbenzol ausscheidet u. bei 132—133° schm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1928—41. 23/9. [27/7.] Zürich. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

H. Staudinger und **F. Pfenninger**, *Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Diphenyldiazomethan. Über aliphatische Diazoverbindungen. 8. Mitteilung.* (Vgl. die vorhergehenden und folgenden Reff.) Diphenyldiazomethan setzt sich mit Schwefeldioxyd lebhaft unter Stickstoffentw. um. Das als primäres Reaktionsprod. erwartete Diphenylsulfen, $(C_6H_5)_2C:SO_2$, ließ sich nicht isolieren. Die Rk. führt zu verschiedenen Ergebnissen, je nachdem ein Überschuß von Schwefeldioxyd oder von Diphenyldiazomethan verwendet wird. Im ersteren Falle entstehen Benzophenon, Stickstoff und etwas Schwefel:

$$(C_6H_5)_2C:SO_2 + O:SO \longrightarrow \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C-SO_2\\ \quad\;\; | \qquad\;\; |\\ \quad\;\; O-SO\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}C_6H_5 \cdot C\\ \quad\;\; \|\\ \quad\;\; O\end{array} + S_2O_3.$$

Das Schwefelsesquioxyd, S_2O_3, läßt sich nicht fassen, da es sich vermutlich in Schwefel und Schwefeldioxyd zersetzt. Bei einem Überschuß von Diphenyldiazomethan dagegen lagert sich dieses an das primäre Sulfen an; das unbeständige Anlagerungsprod. geht unter Stickstoffabspaltung in ein Ringsulfon (Tetraphenyläthylensulfon) über, und letzteres gibt unter Abspaltung von Schwefeldioxyd Tetraphenyläthylen:

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C:SO_2\\ \quad +\\ (C_6H_5)_2C:N_2\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C-SO_2\\ \qquad\quad | \qquad\;\; \geqslant N\\ (C_6H_5)_2C-N\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C\\ \qquad\quad | \quad >SO_2\\ (C_6H_5)_2C\end{array} + N_2 \longrightarrow \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C\\ \qquad\quad \|\\ (C_6H_5)_2C\end{array} + SO_2.$$

Das primäre unbeständige Ringsulfon geht beim Erhitzen mit indifferenten Lösungsmitteln in ein beständigeres gelbes Sulfon über. Mit Methylalkohol oder Eg. dagegen entsteht ein weißes Sulfon, das am beständigsten ist und auch aus dem gelben Sulfon erhalten werden kann. Beide Sulfone gehen beim Erhitzen unter Abspaltung von SO_2 in einen dem Tetraphenyläthylen isomeren KW-stoff über, dessen Konstitution ebensowenig wie die der beiden sekundären Sulfone aufgeklärt ist. Bei der Einw. von SO_2 auf Diphenyldiazomethan in Ggw. von

CHIFFschen Basen entstehen kompliziert zusammengesetzte Prodd. unaufgeklärter onstitution. Läßt man SO_2 auf Diphenyldiazomethan in Ggw. von A. oder W. nwirken, so erhält man Diphenylmethansulfosäureester, resp. Diphenylmethanlfosäure, $(C_6H_5)_2CH \cdot SO_3H$. Diese Rk. ist kein Beweis für die primäre Sulfenldung, da sie sowohl nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2C:SO_2 + H_2O = (C_6H_5)_2CH \cdot SO_3H,$$

s auch nach der Gleichung: $(C_6H_5)_2C:N_2 + HSO_3H = (C_6H_5)_2CH \cdot SO_3H + N_2$ klärt werden kann.

Beim Eintragen von fl. Schwefeldioxyd in eine Lsg. von Diphenyldiazomethan Ä. oder Brombenzol werden bis zu 90% der berechneten Menge *Benzophenon* halten.

Tetraphenyläthylensulfon, $C_{26}H_{20}O_2S$ (vgl. Einleitung). Beim Einleiten von chwefeldioxyd in eine Lsg. von Diphenyldiazomethan in niedrigsiedendem PAe. ler besser in CS_2. Weißes Krystallpulver; unl. in k. organischen Lösungsmitteln. eht bei längerem Stehen mit Eg. oder A. in ein weißes sekundäres Sulfon vom . 173—174° über. Gibt beim Kochen mit CS_2 oder Bzl. das gelbe sekundäre ılfon. Wird beim Kochen mit W. in Schwefeldioxyd und Tetraphenyläthylen espalten. Die gleiche Zus. tritt auch bei raschem Erhitzen ohne Lösungsmittel, wie beim Stehen ein. Flüssiges Schwefeldioxyd reagiert nicht mit dem Sulfon. — *elbes sekundäres Sulfon*, $C_{26}H_{20}O_2S$. Beim Umkrystallisieren des Tetraphenylhylensulfons aus Bzl. oder besser aus CS_2. Gelbe Nadeln mit 1 Mol. Krystallhwefelkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff; verliert bei 100° den Krystallschwefelhlenstoff; unl. in Ä., PAe., Essigester, Aceton, k. A. und k. Eg. Geht bei einigem Schütteln mit A. oder bei kurzem Kochen mit Eg. in das weiße sekundäre ulfon über. Bei langem Kochen mit Eg. entstehen die schwefelfreien Zersetzungsodd. des weißen Sulfons. Spaltet bei gewöhnlicher Temp. kein Schwefeldioxyd . Bei höherer Temp., besonders im Vakuum bei 150—160°, erfolgt Abspaltung n Schwefeldioxyd und B. des KW-stoffs vom F. 194°. Der gleiche KW-stoff ntsteht neben einem bei ca. 245° schm. Körper beim Kochen des Sulfons mit Eg. - *Weißes sekundäres Sulfon*, $C_{26}H_{20}O_2S$. Beim Schütteln des Tetraphenyläthylenulfons oder des gelben sekundären Sulfons mit Methylalkohol. Krystalle aus CS_2; hm. bei 173—174° (Zers.); wl. in A., ll. in h. Bzl. und CS_2. Spaltet bei höherer emp. Schwefeldioxyd unter B. des bei 194—194,5° schm. KW-stoffs ab. — *W-stoff* $C_{26}H_{20}$. Beim Erhitzen des gelben Sulfons im Vakuum auf 150°. Farbse Krystalle aus Bzl., F. 194—194,5°; ll. in h. Bzl.; l. in Eg. mit starker Fluoresenz. — *Diphenylmethansulfosäure*, $(C_6H_5)_2CH \cdot SO_3H$. Bei der Einw. von SO_2 auf iphenyldiazomethan in Ä. in Ggw. von W. oder aus ihrem Ester durch Kochen it wss. A. Krystalle mit 1 Mol. W. aus Bzl., F. 111—112° (Zers.). — *Methylter*, $C_{14}H_{14}O_3S$. Beim Einleiten von SO_2 in eine absol. methylalkoh. Lsg. von iphenyldiazomethan. Krystalle aus Bzl., F. 101°. — *Äthylester*. Analog dem ethylester in absol. A. Schm. bei 71—72°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1941 is 1951. 23/9. [27/7.] Zürich. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

H. Staudinger und **Alice Gaule**, *Diphenylendiazomethan. Aliphatische Diazoerbindungen. 9. Mitteilung.* (Vgl. die vorhergehenden und die folgenden Reff.). TAUDINGER und KUPFER erhielten das *Diphenylendiazomethan* durch Oxydation on Fluorenonphenylhydrazon mittels gelben Quecksilberoxyds. Bequemer wird es urch Autoxydation des Hydrazons in Ggw. von Alkali dargestellt, wobei Wasserstoffsuperoxyd als zweites Reaktionsprod. auftritt. Das Diphenylendiazomethan ist edeutend heller gefärbt, als das Diphenylmethan, während sonst von den Verbb., ie sich vom Benzophenon und vom Fluorenon ableiten, die letzteren allgemein

tiefer gefärbt sind, als die ersteren. Diese auffallende Erscheinung kann man d durch erklären, daß bei aliphatischen Diazoverbb. ungesättigte Gruppen, die d Diazogruppe benachbart sind, die Farbe aufhellen und die Verb. gegen Säuren b ständiger machen. Dies trifft auch bei der Einführung der Diphenyl- und d Diphenylengruppe zu. Das Diphenylendiazomethan ist dem ungesättigten Charakt des Diphenylenrestes entsprechend nicht nur heller gefärbt, sondern auch wenig zersetzlich als Diphenyldiazomethan. Hier liegt ein weiteres Beispiel dafür vo daß für die Diazogruppe nicht die THIELEsche, sondern die CURTIUSsche Form vorzuziehen ist. In seinen sonstigen Umsetzungen zeigt das Diphenylendiazometha weitgehende Übereinstimmung mit den bisher untersuchten aliphatischen Diaz verbb. Charakteristisch ist seine Tendenz, allen Stickstoff abzugeben. Bei Kochen mit Bzl. wird das *Dibiphenylenäthylen* erhalten, das fast ausschließlich bei Kochen der Diazoverb. mit Toluol, W. und A. entsteht und bei vielen Umsetzunge als Nebenprod. auftritt. Fluorenalkohol bildet sich bei der Einw. von angesäuerte W. auf die alkoh. Lsg. des Diphenylendiazomethans in der Kälte. Glatt un analog den anderen Verbb. der Reihe verlaufen die Rkk. mit Halogenwassersto mit organischen Säuren, Halogen und Anilin. Die Reaktionsprodd.: Fluoreny acetat, Fluorenylbenzoat, 9-Chlorfluoren, 9,9-Dibromfluoren, Fluorenylanilin werde größtenteils in befriedigender Ausbeute erhalten. Ketazin entsteht bei diesen Un setzungen nur in geringen Mengen. Mit Fumarsäureester und Zimtsäureester gib das Diphenylendiazomethan schon in der Kälte unter Stickstoffabspaltung Cycl propanderivate. Nur mit Diphenylketen wird ein stickstoffhaltiger Körper g wonnen, dessen Konstitution unsicher ist. Mit Phosgen gibt das Diphenylendiaz methan Diphenylenchloressigsäurechlorid, mit Oxalylchlorid Dibiphenylendichlo diacetyl. Auch anorganische Säurechloride, wie Nitrosylchlorid, Sulfurylchlori wirken auf Dipenylendiazomethan lebhaft ein; Thionylchlorid reagiert nur träg Das Reaktionsprod. mit Sulfurylchlorid ist 9,9-Dichlorfluoren.

I. $(C_6H_4)_2\,C\!<\!\begin{array}{l}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ |\\ CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}$ II. $(C_6H_4)_2\,C\!<\!\begin{array}{l}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ |\\ CH\cdot C_6H_5\end{array}$

III. $\begin{array}{l}(C_6H_4)_2C\text{———}CO\\ \quad\quad | \quad\quad\quad |\\ \quad\quad N{=}N{-}C(C_6H_5)_2\end{array}$ IV. $\begin{array}{l}(C_6H_4)_2C\text{———}C(C_6H_5)_2\\ \quad\quad | \quad\quad\quad |\\ \quad\quad N{=}N{-}CO\end{array}$

Diphenylendiazomethan. Bei der Einw. von kohlensäurefreier Luft auf Fluorenon hydrazon in alkoh. Na-Äthylat neben Fluoren. Wird zweckmäßig aus Lg. um krystallisiert, wobei nur kurz und nicht über 50—60° erhitzt werden darf. — *Fluorenylalkohol.* Beim Stehen von Diphenylendiazomethan mit salzsäurehaltigem verd. A. — *9-Chlorfluoren.* Beim Einleiten von HCl in eine absol. äth. Lsg. vo Diphenylendiazomethan. Nadeln aus A., F. 92°. — *9,9-Dibromfluoren*, $C_{13}H_8Br_2$ Aus Diphenylendiazomethan in CS_2 mittels Br. Nadeln aus Aceton, F. 114°. — *Fluorenylanilin*, $C_{19}H_{15}N$. Aus Diphenylendiazomethan und Anilin auf dem Wasser bad. Nadeln aus Aceton, F. 121°. — *Essigsäurefluorenylester.* Aus Diphenylen diazomethan und Eg. Krystalle aus Ä., F. 75°. — *Benzoesäurefluorenylester*, $C_{20}H_{14}O_2$ Aus Diphenylendiazomethan und Benzoesäure bei 80°. Schwach rötliche Krystall aus CS_2; F. 100°. SCHMIDT u. STÜTZEL (LIEBIGS Ann. **370**. 19; C. **1909**. I. 1896 haben einen bei 161° schm. Benzoesäurefluorenylester beschrieben. Vielleicht lieg hier ein ähnlicher Isomeriefall vor, wie ihn SCHMIDT und METZGER (Ber. Dtsch Chem. Ges. **39**. 3895; C. **1907**. I. 166) beim Essigsäurefluorenylester gefunde haben. — *1-Diphenylencyclopropan-2,3-dicarbonsäureester* (I.). Aus Diphenylendiazo methan in äth. Suspension mittels Fumarsäureester. Krystalle aus A., F. 104°. — *1-Diphenylencyclopropan-2,3-dicarbonsäure*, $C_{17}H_{12}O_4$. Aus dem Ester mittels alkoh KOH. Tafeln aus Eg.; färbt sich bei 270° braun. — *1-Diphenylen-2-phenylcyclo-*

ropan-3-carbonsäureester (II.). Aus Diphenylendiazomethan in äth. Suspension ittels Zimtester. Blättchen aus A., F. 116°. — *1-Diphenylen-2-phenylcyclopropan-carbonsäure*, $C_{22}H_{16}O_2$. Aus dem Ester mittels alkoh. KOH. Hellorange Krystalle us Bzl., F. 221°. — *Verb.* $C_{27}H_{18}ON_2$. (III. oder IV.) Aus Diphenylendiazomethan i Bzl. mittels Diphenylketen. Gelbe Tafeln aus Essigester; F. ca. 162° (Zers.); altet beim Erhitzen auf 260° 80—90% seines Stickstoffes ab. — *Diphenylenchlor-sigsäurechlorid.* Aus dem Diphenylendiazomethan in PAe. mittels fl. Phosgens n Rohr. — *Dibiphenylendichlordiacetyl*, $(C_6H_4)_2CCl\cdot CO\cdot CO\cdot CCl(C_6H_4)_2$ Aus 2 Mol. iphenylendiazomethan in Bzl. mittels 1 Mol. Oxalylchlorid unter Eiskühlung. arblose Prismen aus Bzl.; F. 190—191°. — *Dibiphenylendibromdiacetyl*, $C_{28}H_{16}O_2Br_2$. us Diphenylendiazomethan (2 Mol.) in Bzl. mit Oxalylbromid (1 Mol.) unter Kühlung. elbe Blättchen aus Bzl., F. 203—204°. Wird weder durch kurzes Kochen mit Zn i Bzl., noch mit molekularem Ag in A. verändert. — *9,9-Dichlorfluoren.* Aus iphenylendiazomethan und Sulfurylchlorid in absol. Ä. unter Kühlung. Farblose adeln aus A., F. 100—102°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1951—60. 23/9. [27/7.] ürich. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

H. Staudinger und **Alice Gaule**, *Versuche zur Herstellung isomerer Diazo-erbindungen, bezw. Hydrazone. Aliphatische Diazoverbindungen. 10. Mitteilung.* Vgl. die vorhergehenden und folgenden Reff.) Es ist zu erwarten, daß sich Di-henylendiazomethan mit Azoverbb. zu Körpern von der Form I. verbindet. Durch assende Wahl der an Stickstoff gebundenen Radikale sollte es dann möglich sein, ieselben durch Wasserstoff zu ersetzen und zu einem Hydrazidkörper (II.) zu ge-ngen, der mit dem Fluorenonhydrazon, $(C_6H_4)_2C:N\cdot NH_2$, isomer wäre und sich u einer neuen Diazoverb. von der Form III. oxydieren lassen sollte, wenn das ekannte Diphenylendiazomethan offenkettig zu formulieren ist. — Diphenylen-iazomeihan gibt mit Azodicarbonsäureester unter Stickstoffabspaltung den *Hydr-zifluorendicarbonsäureester* (IV), der durch Säure in Fluorenon und Hydrazindicar-onsäureester gespalten wird. Der Vers., durch Verseifen zum Hydrazifluoren zu elangen, führt nicht zum Ziel. Bei der Einw. von Natriumalkoholat auf den Ester rhält man unter Gelbfärbung neben Soda ein schmieriges Prod., das hauptsächlich us einem Salz des Fluorenonhydrazonmonocarbonesters besteht. Diese Umwand-ng erklärt sich aus der Beobachtung, daß der Hydrazifluorendicarbonester beim rhitzen über den Schmelzpunkt in den *Fluorenonhydrazondicarbonester*, $(C_6H_4)_2C:N\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, umgelagert wird. Auch dieser Ester wird durch Säure leicht erlegt, wobei Fluorenon und asymm. Hydrazindicarbonester zu erwarten sind. Während das Fluorenon leicht nachzuweisen ist, erhält man an Stelle des Hydr-zindicarbonsäureesters den in Form seines Benzaldehydderivates isolierten Hydr-zinmonocarbonsäureester, da der Fluorenonhydrazondicarbonester leicht eine $CO_2\cdot C_2H_5$-Gruppe abspaltet. Die Konstitution des Fluorenonhydrazondicarbonesters wird durch Reduktion mit Natriumamalgam bewiesen, die zu Fluoren, Ammoniak nd Iminodicarbonester führen soll. Letztere Verb. läßt sich bequem identifizieren. Dagegen entsteht kein Fluoren, sondern eine nicht näher untersuchte Al-Verb. Beim Stehen mit Natriumäthylat geht der Fluorenonhydrazondicarbonester in das benerwähnte *Na-Salz des Fluorenonhydrazonmonocarbonesters* über. Dieses gibt mit verd. S. den freien Fluorenonhydrazonmonocarbonester, der mit Alkalien das Na-Salz zurückbildet. Bei stärkerer Einw. von NaOH unter Luftabschluß geht ein leiner Teil in das Fluorenonhydrazon über, das in der Hauptsache aber in Fluorenon weiter verwandelt wird. E. MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 3001; . **1915**. I. 91), der die Umsetzung von Diazoessigester mit Azodicarbonester unter-ucht hat, beobachtete am Hydrazinmethantricarbonsäureester keine Umlagerung. Eine solche scheint bei der Rk. zwischen Diazoessigester und Azodicarbonester

in Abwesenheit eines Lösungsmittels stattgefunden zu haben. Das von dem g nannten Autor hierbei erhaltene gelbe Öl, das mit NH_3 in Glyoxylsäureamic hydrazonmonocarbonester übergeht, ist ein Gemisch, in welchem sich neben ve unreinigendem Hydrazindicarbonsäureester die beiden Isomeren befinden. Unte der Einw. von NH_3 werden beide unter Abspaltung von CO_2 verseift und de Hydrazikörper zugleich umgelagert:

$$C_2H_5\cdot O\cdot OC\cdot HC\langle\begin{matrix}N\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5\\ |\\ N\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix} + NH_4\cdot OH \longrightarrow H_2N\cdot OC\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_2H$$

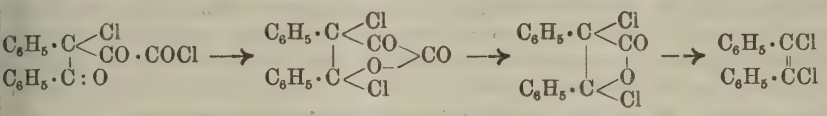
Beim Hydraziessigesterdicarbonsäureamid hat MÜLLER die Umlagerung in di offenkettige Form auch nachgewiesen. — Die Umwandlung von Hydrazikörpern i Hydrazone spricht für die Beibehaltung der CURTIUSschen Formel unter der An nahme, daß der Dreiring $>C\langle\begin{matrix}N\\ ||\\ N\end{matrix}$ sich sehr leicht aufspaltet. Einfache Hydrazid körper von der Formel $R_2C\langle\begin{matrix}NH\\ |\\ NH\end{matrix}$ existieren höchstwahrscheinlich nicht.

I. $(C_6H_4)_2\cdot C\langle\begin{matrix}N\cdot R\\ |\\ N\cdot R\end{matrix}$ II. $(C_6H_4)_2\cdot C\langle\begin{matrix}NH\\ |\\ NH\end{matrix}$ III. $(C_6H_4)_2\cdot C\langle\begin{matrix}N\\ ||\\ N\end{matrix}$ IV. $(C_6H_4)_2\cdot C\langle\begin{matrix}N\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ |\\ N\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$

Hydrazifluorendicarbonsäureester (s. Formel IV.). Aus Azodicarbonsäureester i absolutem Äther mittels Diphenylendiazomethan in Benzol. Prismen aus Bzl. und Äther; F. 138—139°; leicht l. in Benzol, fast unlösl. in Äther. Wird beim Kochen mit HCl in Fluorenon und Hydrazindicarbonsäureester gespalten. Läßt man eine absol. äth. Lsg. des Esters mit Natriumäthylatlsg. stehen, so erhält man das Na Salz des Fluorenonhydrazonmonocarbonesters (s. u.). — *Fluorenonhydrazondicarbon ester* $(C_6H_4)_2C\cdot N : N(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Beim Erhitzen des Hydrazifluorendicarbonesters auf 150—180°. Schwach gelb gefärbte Krystalle aus absol. Ä., F. 116—117°. Gibt beim Kochen mit $^1/_2$-n. HCl Fluorenon u. das Chlorhydrat des Hydrazinoameisensäureesters, der durch seine Benzaldehydverb. identifiziert wird. Reduziert man den Fluorenonhydrazondicarbonester in Ä. mittels Natriumamalgam unter Zugabe von W., so erhält man den Iminodicarbonsäureester. — *Fluorenonhydrazonmonocarbonester*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$. Aus dem Fluorenonhydrazondicarbonester mittels Natriumalkoholatlsg. Grünlichweiße Nadeln aus A., F. 128—129°. Wird beim Kochen mit $^1/_2$-n. HCl in Fluorenon und Hydrazinoameisensäureester gespalten. Beim Erhitzen mit Na-Alkoholat im Rohr auf 100° unter Luftausschluß entstehen geringe Mengen Fluoren. — *Na-Salz*, $Na\cdot C_{16}H_{13}O_2N_2$. Gelbe Nadeln aus A.; färbt sich bei 100° rot; ist sehr hygroskopisch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1961—68. 23/9. [27/7.] Zürich. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

H. **Staudinger**, *Reaktionen des Phenylbenzoyldiazomethans. Über aliphatische Diazokörper. 11. Mitteilung.* (Vgl. die vorhergehenden und folgenden Reff.) Die Einw. von Phosgen auf Phenylbenzoyldiazomethan, $C_6H_5\cdot CO\cdot CN_2\cdot C_6H_5$, verläuft in der Kälte sehr langsam; beim Erwärmen entsteht Diphenylmalonylchlorid infolge Anlagerung von Phosgen an Diphenylketen, das Zers.-Prod. des Diazokörpers. Bei sehr langem Stehen in der Kälte erhält man das Phenylbenzoylchloressigsäurechlorid, $C_6H_5\cdot CO\cdot CCl(C_6H_5)\cdot COCl$, aber nicht in reinem Zustande. Dieses Säurechlorid könnte eventuell leichter mittels Oxalylchlorid erhalten werden, indem es sich aus dem primär entstehenden Phenylbenzoylchlorbrenztraubensäurechlorid, $C_6H_5\cdot CO\cdot CCl(C_6H_5)\cdot CO\cdot COCl$, durch Abspaltung von Kohlenoxyd bilden sollte. Die Rk. zwischen Phenylbenzoyldiazomethan und Oxalylchlorid verläuft aber ganz

ders; es entsteht ein Gemisch von α- und β-Tolandichlorid. Mit Oxalylbromid nält man α- u. β-Tolandibromid. Die Rk. ist in der Weise zu erklären, daß in m primären Anlagerungsprod. die Säurechloridgruppe mit der Carbonylgruppe Rk. tritt, das hierbei entstandene Prod. sich unter CO-Abspaltung zersetzt, und s so gebildete β-Lacton unter CO_2-Abspaltung in das Tolanderivat übergeht:



Chloroxalester, Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Chlorkohlensäure reagieren t Phenylbenzoyldiazomethan nur langsam oder gar nicht. Bessere Resultate fert Thiophosgen. Von anorganischen Säurechloriden setzt sich Sulfurylchlorid t der Diazoverb. sehr energisch um; es wird aber statt des erwarteten Sulfourechlorids fast quantitativ Dichlordesoxybenzoin erhalten. Thionylchlorid gibt was Benzoylchlorid und Benzil. — Die Diazoverb. des Acenaphthenchinons (siehe bensteh. Formel) gibt weder mit Oxalylchlorid, noch mit Oxalylbromid charakterisierbare Prodd. — Aus Diazodesoxybenzoin erhält man leicht Diphenylketenderivate, ohne dieses selbst in freiem Zustande zu isolieren. So entsteht mit verd. Anilinlösung

iphenylacetanilid. Beim Kochen von Diazodesoxybenzoin mit Chinon in Xylol agiert nicht die Diazoverb. mit demselben, sondern man erhält das Tetraphenyl-inodimethan. Ebenso erhält man die Reaktionsprodd. von Diphenylketen mit ibenzalaceton (die offenkettigen Fulvene) und mit SCHIFFschen Basen (die β-Lac-me), wenn man Lsgg. des Diazokörpers im ersteren Falle in Xylol, im letzteren Toluol mit den betreffenden Verbb. kocht. — *Diazodesoxybenzoin*, F. 78—79°. Setzt man Diazodesoxybenzoin in Bzl. unter Kühlung mit Oxalylchlorid in Bzl. n, so erhält man α- u. β-*Tolandichlorid* neben Benzophenon und etwas Benzoyl-lorid. — α- und β-*Tolandibromid* entstehen bei der Einw. von Oxalylbromid in l. auf Diazodesoxybenzoin in Bzl. unter Kühlung. — Bei 2-stünd. Erwärmen n Diazodesoxybenzoin mit überschüssigem Phosgen auf dem Wasserbade entteht *Diphenylketen*, das durch Überführung in das Anilid nachgewiesen wird. rhitzt man dagegen 20 Stdn. auf 130°, so erhält man *Diphenylmalonsäurechlorid*. Bei mehrwöchentlichem Stehen von Diazodesoxybenzoin mit Phosgen in der älte entsteht neben einem krystallisierenden, bei ca. 160° schm. Körper ein Öl, us das *Phenylbenzoylchloressigsäurechlorid* enthält. Dieses gibt mit Anilin das *henylbenzoylchloressigsaureanilid*, $C_{21}H_{16}O_2NCl$. Krystalle aus Methylalkohol, F. 2—154°. — *Diazoderivat des Acenaphthenchinons*. Aus dem Acenaphthenchinon-drazon in Bzl. mittels HgO. Braungelbe Krystalle aus Ä., F. 92—94°. Verpufft ei höherem Erhitzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1969—73. 23/9. [27/7.] Zürich. hem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

H. Staudinger und **Ch. Mächling**, *Einwirkung von Säurechloriden auf Phe-yldiazomethancarbonester. Aliphatische Diazoverbindungen. 12. Mitteilung.* (Vgl. e vorhergehenden Reff. und das folgende Ref.) Aus Diazoessigester und Säure-loiden entstehen Verbb. vom Typus $R \cdot CO \cdot CN_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, während bei der Um-tzung von Diphenyl- und Diphenylendiazomethan der Diazostickstoff abgespalten ird. Es wird zum Vergleich das Verhalten nicht carbonylsubstituierter mono-ubstituierter Diazoverbb. an dem *Diazomethan* und dem *Phenyldiazomethan-o-rbonester*, $CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CHN_2$, untersucht. Der von OPPÉ (Ber. Dtsch. Chem. es. **46**. 1095; C. **1913**. I. 1816) dargestellte Ester ist ziegelrot, also etwas heller s das braunrote Phenyldiazomethan gefärbt. Ob er dementsprechend eine ge-

ringere Reaktionsfähigkeit gegen Säuren zeigt, ist nicht festgestellt worden. Die hellere Farbe kann auf den Einfluß der Carboxymethylgruppe zurückgeführt werden. Der Ester unterscheidet sich von dem Phenyldiazomethan wesentlich dadurch daß er beim Erhitzen quantitativ Stickstoff abspaltet, während das Phenyldiazomethan nur die Hälfte Stickstoff verliert und in Benzolazin übergeht. Entgegen der Erwartung lassen sich aber Stilbenderivate nicht aus Phenyldiazomethancarbonester darstellen. Mit Säurehaloiden reagiert der Ester analog dem Diphenyldiazomethan unter B. stickstofffreier Prodd. Mit Benzoylbromid entsteht das *Bromdesoxybenzoin-o-carbonsäureester*, $CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$, und mit Chloroxalester der *o-Carboxylmethylphenylchlorbrenztraubensäureester*, $CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Chloroxalester und Oxalylchlorid wirken sehr heftig, Benzoylbromid etwas schwerer, Chlorkohlensäureester gar nicht auf den Diazokörper ein. — *Diazomethan* gibt mit Oxalylchlorid, bezw. Oxalylbromid Dichlor-, bezw. Dibromdiacetyl unter Stickstoffabspaltung. Auch bei der Einw. von Thionylchlorid und Thiophosgen auf diesen Diazokörper werden stickstofffreie Prodd. erhalten (vgl. CLIBBENS, NIERENSTEIN, Journ. Chem. Soc. London **107**. 1491; C. **1916**. I. 96). — Der Unterschied im Reaktionsverlauf von Diazoessigester und Phenyldiazomethan, bezw. Diazomethan erklärt sich durch die große Beweglichkeit des α-Wasserstoffatoms des Diazoessigesters. — Der *Phenyldiazomethan-o-carbonester* ist bei Ausschluß von Feuchtigkeit einige Tage haltbar, verschmiert aber allmählich. Läßt man den Ester sich an feuchter Luft zersetzen, so entsteht eine schmierige M., die bei der Dest. im Vakuum geringe Mengen von *Phthalid* und *Benzylalkohol-o-carbonsäuredimethylester*, $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ ($Kp._{0,75}$ 79—80°; $Kp._{15}$ 124—125°) liefern. Beim Kochen des Diazokörpers mit Bzl. unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit läßt sich eine Umlagerung im Sinne des Schemas: $CH_3O \cdot CO \cdot C_6H_4CHN_2 \rightarrow O : C : C_6H_4 : CH \cdot O \cdot CH_3$ nicht nachweisen. — *Phenyl-o-carbonsäurechlorbrenztraubensäureäthylester*, $C_{13}H_{13}O_5Cl$. Aus der Diazoverb. in PAe. mittels Oxalylchlorid unter Kühlung. Nadeln aus PAe., F. 54—55°. — *Bromdesoxybenzoin-o-carbonester*, $C_{16}H_{13}O_3Br$. Aus der Diazoverb. und Benzoylbromid in PAe. unter guter Kühlung. Krystalle aus PAe., F. 78 bis 79°. — *Verb.* $C_{18}H_{15}O_4Cl$. Aus der Diazoverb. und Benzoylchlorid in PAe. in geringer Menge. Orangegelbe Nadeln aus PAe., F. 78—80°. In dieser Verb. liegt vielleicht der Chlorstilben-o-dicarbonester vor. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1973—77. 23/9. [22/7]. Zürich. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule). SCHMIDT.

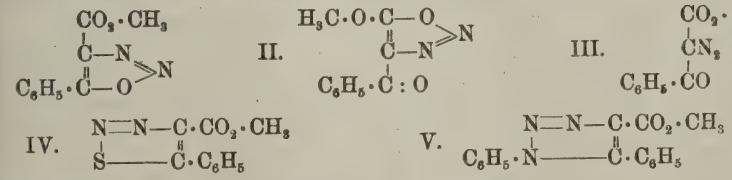
H. Staudinger, J. Becker und **H. Hirzel**, *Einwirkung von Säurechloriden auf Diazoessigester. Aliphatische Diazoverbindungen. 13. Mitteilung.* (Vgl. die vorhergehenden Reff.) Bei der Einw. von Phosgen auf Diazoessigester sollte man die B. von Chlormalonestersäurechlorid, $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CHCl \cdot COCl$, erwarten. Die Umsetzung führt aber zu Diazomalonestersäurechlorid und Chloressigester:

$$2\,CHN_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + COCl_2 = COCl \cdot CN_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5.$$

Analog dem Phosgen reagieren auch andere Säurechloride wie Oxalylchlorid, Acetylchlorid; an Stelle der Säurechloride können auch Säurebromide und statt des Diazoessigsäureäthylesters der Methylester Verwendung finden. Keine Rk. tritt zwischen Chlorkohlensäureester und Diazoessigester ein; bei der Einw. von Crotonsäurechlorid auf den Ester erhält man nicht den Crotonyldiazoessigester, da er sich durch Polymerisation verändert. Auch anorganische Säurechloride reagieren analog mit Diazoessigester. Die Intensität der Umsetzung zwischen Diazoverbb. und Säurehaloiden ist bei nicht-carboxyl-substituierten Diazoverbb. am größten, Diazoessigester reagiert etwas weniger lebhaft. Ebenso dürften sich Diazoacetophenon und Diazoaceton verhalten. Die dicarbonylsubstituierten Diazoverbb. sind

gen Säuren und Säurehaloide sehr beständig. So kann Diazomalonester mit osgen auch bei längerem Erhitzen auf 100° nicht zur Rk. gebracht werden. Das as reaktionsfähigere Diazomalonestersäurechlorid reagiert erst bei längerem Erzen unter B. von Chlormethantricarbonsäureäthylestersäuredichlorid, $COCl \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot COCl$. Benzoyldiazoessigsäuremethylester und Cinnamoyldiazoessigester können aus sd. Oxalylchlorid unverändert umkrystallisiert werden. Die Rk. ischen Diazoessigester und Säurehaloiden scheint eine Bestätigung für die THIELE-GELIschs Formulierung der Diazoverbb. zu sein, nach der sie folgendermaßen formulieren wäre:

Daß hier zum Unterschied von Phenyldiazomethan das primäre Anlagerungsd. HCl und nicht Stickstoff verliert, könnte durch eine Bindung der Carbonylppe mit der Diazogruppe verständlich werden. Nach der CURTIUSschen Formel ß man annehmen, daß der Dreiring unter B. eines Anlagerungsprod. aufgespalten d, und dann Salzsäureabspaltung, die durch die Beweglichkeit des Wasserstoffms infolge Nachbarstellung zur Carbonylgruppe begünstigt ist, erfolgt, worauf Dreiring von neuem gebildet wird. Die gewonnenen Diazoessigesterderivate d zum Teil identisch mit den Diazoanhydriden von WOLFF, so der *Acetyldiazoigester* mit dem *Acetessigesteridiazoanhydrid*. Das aus Benzoylessigsäuremethylester nach dem Verf. von WOLFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3612; C. **1903**. II. 30) dargestellte *Benzoylessigesterdiazoanhydrid* ist mit dem aus Benzoylchlorid und azoessigsäuremethylester gewonnenen *Benzoyldiazoessigsäuremethylester* identisch. r diesen kommen die Formeln I, II und III in Betracht. Die Formel II wäre wahrscheinlichsten, wenn in Diazoessigester schon ein Furodiazolderivat vore. Die Vff. nehmen aber an, daß die bisher als Diazoanhydride nach Formel I mulierten Verbb. entsprechend Formel III konstituiert sind; ihre Auffassung tzt sich auf die früher erörterten Gründe und die Beobachtung, daß bisher mere Furodiazolderivate nicht dargestellt werden konnten. Für die Formulieng III spricht auch noch die Spaltung mit Natriummethylat, bezw. -äthylat, die



erst leicht erfolgt. Gegen Säuren sind die Diazoessigesterderivate in der Kälte ht beständig. Der Benzoyldiazoessigester gibt bei der Einw. von Natriumthylat quantitativ Benzoesäureester und Diazoessigester, der Cinnamoyldiazoessiger Zimtsäure und Diazoessigester und der Oxalylbisdiazoessigester neben Diazoigester Oxalsäure. Ähnliche Spaltungen mit Alkalien wurden schon von WOLFF bachtet. Der Benzoyldiazoessigester wird bei der Einw. von Schwefelwasserff in den Phenylthiodiazolcarbonester (IV) überführt, aus dem sich die bekannte enylthiodiazolcarbonsäure und das Phenylthiodiazol gewinnen lassen, so daß die nstitution des Esters sicher ist. Diese Unters. war erforderlich, da aus Thiozoylchlorid und Diazoessigester nicht der Phenylthiodiazolcarbonsäureester, dern eine isomere Verb. entsteht, deren Konstitution noch nicht sicher feststeht. t Anilin gibt der Benzoyldiazoessigester den *Diphenyltriazolcarbonsäuremethylester*

(V), der sich aber nicht aus Diazoessigester und Benzoesäurephenylimidchlorid synthetisieren läßt.

Diazomalonäthylestersäurechlorid, $COCl \cdot CN_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Neben Chloressigester aus Diazoessigester in niedrig siedendem PAe. mittels fl. Phosgens im Rohr bei gewöhnlicher Temperatur. Gelbes dickes Öl; $Kp_{0,02} \cdot 63{,}5°$. — *Diazomalonäthylestersäure-p-toluidid*, $C_{12}H_{13}O_3N_3$ (vgl. DIMROTH, LIEBIGS Ann. **338**. 154; **373**. 336; C. **1905** I. 1163; **1910**. II. 391). Aus dem Chlorid und p-Toluidin in Ä. Krystalle aus wss. A., F. 95—96°; ll in Ä., Bzl., Chlf., wl. in PAe. und wss. A. — *Diazomalonestersäureamid*, $C_5H_7O_3N_3$. Aus dem Chlorid in Ä. mittels einer Lsg. von NH_3 in Ä. Krystalle aus wss. A., F. 142°. — *Diazomalonester*. Aus dem Chlorid mittels absol. A. Kp_{10}. 106°; gibt mit NH_3 das obige Esteramid. — *Chlormethantricarbonsäuremonoäthylesterdichlorid*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CCl(COCl)_2$. Beim Erhitzen von Diazoessigester in PAe. mit Phosgen im Rohr auf 100°. Das Chlorid ist nicht in reinem Zustande erhalten worden. Das rohe Chlorid vom $Kp_{\cdot 12}$ 60—85° gibt mit p-Toluidin das entsprechende *p-Toluidid*, $C_{20}H_{21} \cdot O_4N_2Cl$, das aus A in farblosen, bei 124—125° schm. Nadeln krystallisiert. — Beim Erhitzen von Diazomalonester mit Phosgen in PAe. im Rohr auf 100° bleibt der größte Teil des Esters unverändert; es entstehen nur geringe Mengen eines Säurechlorids. — *Acetyldiazoessigester* (*Acetessigesterdiazoanhydrid* von WOLFF, LIEBIGS Ann. **325**. 136; C. **1903**. I. 643), $C_6H_8O_3N_2$. Aus Acetylchlorid und Diazoessigester ohne Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temp. — *Propionyldiazoessigsäureäthylester*, $C_7H_{10}O_3N_2$. Aus Propionylchlorid und Diazoessigsäureäthylester bei ca. 60°. Hellgelbes, dünnfl. Öl; $Kp_{\cdot 0,14-0,15}$ 58—59°. — Diazoessigsäureäthylester gibt beim Erwärmen mit Benzoylchlorid neben Chloressigester ein auch im absol. Vakuum nicht unzers. destillierendes Öl. — *Benzoyldiazoessigsäuremethylester*, $C_{10}H_9O_3N_2$. Aus Diazoessigsäuremethylester und Benzoylbromid oder durch Reduktion des Isonitrosobenzoylessigsäuremethylesters in Eg. mittels Zinkstaub und Zinkfeile und nachfolgende Diazotierung des Reduktionsprod. in verd. H_2SO_4 mittels $NaNO_2$. Hellgelbe Tafeln aus Methylalkohol und Ä., F. 83—84°; verpufft beim Erhitzen unter Stickstoffentw.; ist gegen k. konz. HCl beständig; gibt mit Br unter Stickstoffentwicklung einen stickstofffreien und bromhaltigen Körper vom F. 51—52°; kann aus h. Oxalylchlorid und Thiophosgen umkrystallisiert werden. Wird durch Natriummethylatlsg. in Diazoessigsäuremethylester und Benzoesäuremethylester gespalten. Analog verläuft die Spaltung mit Barytwasser oder konz. KOH. — *Diphenyltriazolcarbonsäuremethylester* (V). Aus Benzoyldiazoessigsäuremethylester und Anilin in Eg. bei 90°. — Aus Diazoessigsäuremethylester und Benzoesäurephenylimidchlorid erhält man bei 80° geringe Mengen eines bei 170° schm. Körpers. — *5-Phenyl-1·2·3-thiodiazol-4-carbonsäuremethylester* (IV). Man suspendiert den Benzoyldiazoessigester in Methylalkohol, gibt Ammoniumhydrosulfidlsg. hinzu und leitet 4 Tage lang H_2S ein. Nadeln aus Ä., F. 60°; ll. in Ä. und Methylalkohol; verliert den Stickstoff erst bei höherer Temp.; färbt sich am Licht braun; ist gegen HCl, Brom und h. Oxalylchlorid beständig. — *Zimtsäurebromid*. Aus Zimtsäure in sd. PAe. mittels PBr_5. Gelbe Nadeln; F. 43°; $Kp_{\cdot 0,2}$ 119—121°; färbt sich bei längerem Aufbewahren auch bei Lichtabschluß rot; ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. — *Cinnamoyldiazoessigsäuremethylester*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CN_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Aus Zimtsäurebromid und Diazoessigsäuremethylester unter Kühlung neben einer isomeren Verb. Hellgelbe Tafeln aus Methylalkohol, F. 115°; l. in Ä., Methylalkohol und Bzl.; ist gegen Br beständig; verhält sich gegen HCl und Oxalylchlorid wie der Benzoyldiazoessigester; wird durch Natriummethylat unter B. von Zimtsäuremethylester und Diazoessigester verseift. — *Isomerer Cinnamoyldiazoessigester*, $C_{12}H_{10}O_3N_2$. Farblose Krystalle aus Methylalkohol, F. 146—147°; l. in h. Methylalkohol und Ä.; spaltet nicht so leicht Stickstoff ab wie der bei 115° schm. Ester. — *Crotonsäurechlorid*. Aus Crotonsäure

niedrigsiedendem PAe. mittels Thionylchlorid auf dem Wasserbade. — *Diazotobernsteinsäureäthylester*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CN_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus Diazoessigester ıd Oxaläthylestersäurechlorid in absol. Ä. Dickes, hellgelbes Öl, $Kp._{0,05}$ 96—100°; rpufft beim Erhitzen im Glührohr. — *Diazoketobernsteinsäureäthylestersäurechlorid*,)Cl·CO·CN_2·CO_2·C_2H_5. Aus 11,5 Oxalylchlorid in 50 ccm absol. Ä mittels g Diazoessigester in 25 ccm absol. Ä. Hellgelbes Öl; $Kp._{0,01}$ 84—85°; verpufft i höherem Erhitzen. — *Entsprechendes p-Toluidid*, $C_{13}H_{13}O_4N_3$. Aus dem ebenschriebenen Chlorid mittels p-Toluidin. Schwach gelb gefärbte Nadeln aus wss. ; F. 163—164° (Zersetzung); verpufft beim Erhitzen im Glührohr. — *Oxalylbisazoessigsäuremethylester*, *Diketobisdiazoadipinsäuremethylester*, $CH_3O \cdot CO \cdot CN_2 \cdot CO \cdot O \cdot CN_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$. Aus 6,6 g Oxalylchlorid in 50 ccm Ä. mittels 21 g Diazosigsäuremethylester in 50 ccm Ä. Schwach gelb gefärbte Tafeln aus Methylkohol, F. 96—97°; verpufft beim Erhitzen; ist gegen k. konz. HCl, J, Br und xalylchlorid beständig; wird durch konz. oder verd. HCl in der Wärme unter ickstoffentwicklung und B. zweier bei 60° und 204° schm. Verbb. und geringer engen Dichlordiacetyl zers. Bei der Einw. von Natriummethylat entstehen xalsäure und Diazoessigsäuremethylester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1978—94. 3/9. [27/7.] Zürich. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule). SCHMIDT.

Fr. Volpert, *Über Gluconsäure.* Es sollte der unmittelbare Beweis für die von ILIANI und KLEEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 1298) für die *Gluconsäure* ıgenommene Formel COOH·$(CHOH)_4$·CH_2OH durch Ersetzung der vorhandenen ydroxylgruppen durch Acetyl geführt und ferner die Konstitution der *Paraıconsäure* näher untersucht werden. Die *Darstellung der Gluconsäure* geschah ıch KILIANI und KLEEMANN (l. c.), die Reinigung des rohen gluconsauren Kalkes ıs verd. A. unter Zuhilfenahme von Knochenkohle. Die Zusammensetzung entıricht der Formel $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + H_2O$. Der unmittelbaren Acetylierung wurde er Chlorcalcium-Äthylester ($2\,C_6H_{11}O_7 \cdot C_2H_5 + CaCl_2$) unterworfen, der nach dem erfahren von HEINTZ (vergl. HLASIWETZ und HABERMANN, LIEBIGs Ann. **155**. 27) dargestellt wurde. Der auf Tonplatten getrocknete Ester wurde in einem olben, dessen langer Hals gleichzeitig das Durchgangsrohr des Rückflußkühlers ldete, mit der nötigen Menge Acetylchlorid versetzt und 5—6 Stdn. am Rückflußihler in ruhigem Sieden erhalten. Dann wurde das überschüssige Acetylchlorid ıdestilliert und der Rückstand mit w. W. gewaschen, wobei die Acetylverb. als ttige, klebrige M. zurückblieb. Sie ist unl. in k. W., l. in viel h. W., aus dem e beim Filtrieren in ein durch Eis gekühltes Gefäß in strahligen Krystallbüscheln rystallisiert; die Krystalle sind stark lichtbrechend. Sie wurden auf dem Filter ehrmals mit k. W. gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. Rein weißes, lockeres ulver, l. in A., Ä., Essigäther und Acetylchlorid. F. 103,5° (unkorr.). Die Best. er Konstitution geschah nach SCHÜTZENBERGER durch Zers. mit H_2SO_4. Je 5 ccm $^1/_2$-n. H_2SO_4 wurden mit 0,2—0,3 des Acetylesters im zugeschmolzenen ohre 1 Stde. lang bei 130—140° erhitzt, wobei die Zers. glatt erfolgte. Zurücktriert wurde mit $^1/_2$-n. KOH und Rosolsäure. Danach lag in der Tat *Pentacetylgluconsäureäthylester*, $C_5H_6(O \cdot C_2H_3O)_5COO \cdot C_2H_5$ vor. — *Gluconsäureamid*, $C_5H_6(OH)_5 \cdot CONH_2$. Aus dem freien Gluconsäureäthylester (aus dem Chlorcalciumster durch Umsetzung in wss. Lsg. mit Ag_2SO_4, die in einigen Tagen vollständig rfolgt), bezw. dessen Lsg. in absol. A. und Einleiten von NH_3-Gas (durch CaO geocknet). Etwas l. in h. A.; ll. in W., unl. in k. A. und Ä. Lange Krystalle as W. — $C_5H_6(OH)_5 \cdot COOK$. Absättigen der wss. Lsg. der Gluconsäure in der Wärme mit KOH., Eindampfen und Abscheiden mit A. Weiße, seidenglänzende adeln (wasserfrei). — *Na-Salz;* in gleicher Weise wie das K-Salz durch Absättigen it NaOH; schwieriger als dieses krystallisierend am besten durch Überschichten

der eingeengten Salzlsg. mit absol. A. — $C_5H_6(OH)_5 \cdot COO \cdot NH_4$. Durch Absättigen der wss. Lsg. der Gluconsäure mit NH_3 oder Ammoniumcarbonat; das Krystallisieren erfolgt durch Eindampfen. Vf. stellt das Salz her durch Versetzen der Lsg. mit A., wobei es in aus Blättchen bestehenden Krystallgruppen auskrystallisiert (wasserfrei). — Die nach dem Verf. von HOENIG (Wiener Monatshefte 1. 48) dargestellte sogen. *Paragluconsäure* erwies sich auf Grund der Untersuchung ihrer NH_4-, K-, Ca- und Ba-Salze und des Pentaacetylesters als identisch mit Gluconsäure. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1916**. 673—89. September.) RÜHLE.

H. C. Milius und **N. Schoorl**, *Analytisch-chemische Definition von Zuckerarten.* Vf. untersuchte die Frage, welche Atomgruppierung ausreichend, bezw. notwendig ist, um eine Verb. als einen *Zucker* anzusehen, dabei von der Voraussetzung ausgehend, daß die Erkennung eines Zuckers vom analytisch-chemischen Verhalten abhängen muß. SCHOORL fand, daß Verbb. mit benachbarter Carbonyl- u. Carbinolgruppe auf das Reagens von LUFF stärker reduzierend wirken, als auf FEHLINGsche Lsg., während sich Verbb., die zwischen der CO- und Carbinolgruppe eine oder mehrere CH_2-Gruppen enthalten, umgekehrt verhalten. Die Best. des Reduktionsverhältnisses LUFF : FEHLING kann deshalb bei der Beurteilung von Verbb. als Zuckerarten gewisse Anhaltspunkte geben. Vff. bestimmten dieses Verhältnis bei einer Reihe von Verbb. Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt:

	FEHLING (2 Min.)	LUFF 2 N*) (5 Min.)	Reduktionsverhältnis	BARFOED	TROMMER NaOH	TROMMER Na_2CO_3	Osazonrk.
Glykolaldehyd	+	+	1,45	+	+	+	+
Milchsäurealdehyd	+	?	?	?	?	?	+
Acetol	+	+	1,32	+	+	+	+
Dimethylketol	+	+	0,8	+	+	+	+
Dioxyaceton	+	+	1,98	+	+	+	+
Benzoylcarbinol ($C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2OH$)	+	+	1,11	+	+	+	+
Benzoin	+	+	?	+	+	+	+
Hydracrylaldehyd ($HOCH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$)	+	+	0,77	—	—	—	—
Aldol	+	+	0,018	—	—	—	—
Diacetonalkohol	+	—		—	—	—	—
Acetylpropylalkohol ($CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$)	+	+	0,18	—	—	—	—
Metasaccharopentose [$HOCH_2(CHOH)_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$]	+	+	0,8	—	+	+	—
Digitoxose	+	+	0,44	—	+	+	—
Glyoxal	+	+	0,2	—	+	+	+

*) Eine Lsg. von $^1/_{10}$-n. $CuSO_4$, $^1/_1$-n. Citronensäure, $^2/_1$-n. Na_2CO_3.

Aus den Unterss. ergibt sich folgende *Definition eines Zuckers:* Als *offene Zucker* sind aus C, H und O bestehende Verbb. anzusehen, welche die nachstehend erwähnten chemisch-analytischen Rkk. zeigen. Strukturchemisch sind diese Substanzen Aldole oder Ketole mit Nachbarstellung der beiden Gruppen oder nicht benachbarte Aldole u. Ketole, dann aber mit mehrwertiger Alkoholfunktion. *Geschlossene Zucker* sind aus C, H, O bestehende Verbb., die bei der Hydrolyse offene Zucker liefern. Hierher gehören die Di- u. Polysaccharide mit geschlossener Carbonylbindung, ferner Glykoside. Analytisch-chemisch sind die Zucker gekenn-

eichnet 1. durch die Rk. von TROMMER, welche sowohl bei Anwendung von Na_2CO_3 wie von NaOH für die Körper allgemein und beinahe spezifisch ist. — . Durch Reduktion einer Lsg. von LUFF, einer sodaalkal. CuO-Lsg.; diese Rk. t spezifischer als die Reduktion der FEHLINGschen Lsg. Die Rk. gilt allgemein ir offene Zucker, ist aber insofern nicht spezifisch, als auch nicht benachbarte ldole ohne mehrwertige Alkoholfunktion schwache Reduktion hervorrufen können. – 3. Durch ein Reduktionsverhältnis von ca. 1, d. h. daß eine Lsg. von LUFF nach enügend langem Kochen zumindest ebenso stark reduziert wird, als die FEHLINGhe Lsg. Die am stärksten reduzierenden Zucker können noch folgende 2 Eigenchaften besitzen, welche in der Regel gemeinsam auftreten: 4. Reduktion einer chwach essigsauren Lsg. von CuO nach BARFOED; 5. Osazonbildung. — *Benzoylrbinol* u. *Benzoin* sind aromatisch offene Zucker. (Pharmaceutisch Weekblad **53**. 249—62. 9/9. Pharm. Lab. Univ. Utrecht.) SCHÖNFELD.

Heinrich Goldschmidt und **Anton Hougen**, *Physikochemische Versuche über ie Additionsprodukte von Thioharnstoffen und Alkyljodiden.* Die Leitfähigkeit und ie Werte für λ_∞ wurden für eine Reihe von Additionsprodd. von Thioharnstoffen iit Jodmethyl und Jodäthyl in w. Lsg. bei 25° bestimmt. Dieselben Größen urden in absol. alkoh. Lsg. gemessen. λ_∞ ist im allgemeinen wenig abhängig om Molekulargewicht. Der Dissoziationsgrad scheint von der Anzahl der Substiienten im Thioharnstoff beeinflußt zu werden. W.-Zusatz zum A. vergrößert den)issoziationsgrad, setzt aber λ_∞ etwas herunter. Die Reaktionsgeschwindigkeit er Vereinigung von Thioharnstoffen mit Jodmethyl und Jodäthyl wurde in alkoh. ısg. bei 25° bestimmt. Die Rk. ist von zweiter Ordnung. Jodäthyl reagiert iel langsamer als Jodmethyl; das Geschwindigkeitsverhältnis ist bei den verschieenen Thioharnstoffen nicht konstant. Thioharnstoff besitzt eine größere Addiionsgeschwindigkeit als seine Substitutionsprodd. Monosubstituierte Thioharnstoffe eagieren schneller als di- und trisubstituierte. Die Reaktionsgeschwindigkeit urde außer in A. auch in Methylalkohol, Isobutylalkohol, Äthylacetat, Nitrobenzol nd Aceton bestimmt. Sie ist in Isobutylalkohol am kleinsten, in Methylalkohol ngefähr so groß wie in A., in Aceton am größten. (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 39—49. 1/9. [10/7.] Christiania, Chem. Univ.-Lab.) BYK.

Arthur Stähler, *Synthese von Cyaniden im elektrischen Druckofen.* 4. Mitteiung. *Über Umsetzungen unter höheren Drucken.* Vf. versuchte in dem früher (vgl. Ber.)tsch. Chem. Ges. **46**. 2060; C. **1913**. II. 747) beschriebenen elektrischen Druckofen yanide zu synthetisieren. Zwecks Darst. der *Alkalicyanide* wurden die Carbonate iit etwas mehr als der ber. Menge Kohle vermischt, bei wechselndem N-Druck eritzt. Bei 1 Atm. Druck ließen sich nur ganz geringe Ausb. erzielen; bei etwa 0 Atm. enthielten die Endprodd. 74% und darüber an Alkalicyanid. Zum ersten Male wurde so *Li-Cyanid* hergestellt. Bei der Synthese der Erdalkalicyanide bildet ich bekanntlich gleichzeitig *Cyanamid.* Bei höheren Drucken wird dagegen bei er Synthese von $Ba(CN)_2$ fast gar kein Cyanamid gebildet. Der Cyanidgehalt es Endprod. betrug 74%. Verss. zur Darst. der Cyanide des Mg und Be waren rfolglos. Schließlich wurde der Einfluß des hohen Druckes auf die Synthese des *ll-Nitrids* studiert, aber weder eine Erhöhung der Ausb. noch die B. von Cyanid eobachtet (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2292—94. 21/10. [28/8.] Chem. Inst. Univ. erlin.) SCHÖNFELD.

Franz Fischer und **Hermann Niggemann**, *Untersuchungen über Bildung von Toluol durch Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf Xylol und Benzol.* Die Vff. fassen die Ergebnisse ihrer Arbeit wie folgt zusammen: Durch Kochen

von *Xylol* mit 2—4% $AlCl_3$ gelingt es, etwa 12% *Toluol* zu erhalten. Daneben entstehen etwas Bzl., andererseits höher methylierte Prodd. als Xylol. Verwendet man statt Xylol sogenanntes Lösungsbenzol I, ein Gemisch alkylierter Benzole, so ist die Ausbeute an Toluol schlecht. B. niedriger sd. Prodd. findet allerdings statt. Bei Lösungsbenzol II werden keine niedriger sd. Prodd. gebildet. Vermutlich sind im Lösungsbenzol II Stoffe enthalten, die das $AlCl_3$ in anderer Weise verbrauchen. Durch gewaltsame Einw. von $AlCl_3$ auf Bzl. findet eine Zersplitterung des Bzl. zwar statt, aber Toluol bildet sich nur in unwesentlicher Menge. Die Verss., vom Xylol die eine Methylgruppe auf Bzl. zu übertragen unter gleichzeitiger Benutzung der ab- und aufbauenden Wrkg. des $AlCl_3$ haben noch keine entscheidenden Resultate gegeben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1475—82. 24/6. [27/5.] Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.) Pflücke.

A. Angeli, *Über die Konstitution der Azoxyverbindungen.* Vf. gibt in der vorliegenden Veröffentlichung eine Zusammenstellung der Ergebnisse einer großen Reihe von Arbeiten der letzten Jahre (letzte Arbeit: Atti R. Accad. dei Lincei, Roma **24**. I. 1190; C. **1916**. I. 1144). Als Verbb., deren Struktur derjenigen der aromatischen Azoxykörper analog ist, hat Vf. das aus Nitrobenzol u. Hydroxylamin entstehende *Oxim des Nitrobenzols* und die aus Anilin u. Äthylnitrat entstehende *Diazobenzolsäure* untersucht und hat denselben entgegen der Ansicht anderer Chemiker die Formeln $C_6H_5 \cdot N(:O) : N \cdot OH$, bezw. $C_6H_5 \cdot N : N(:O)OH$ zuerteilt. Hieraus ergab sich als Konsequenz für das *Azoxybenzol* die Struktur $C_6H_5 \cdot N(:O) : N \cdot C_6H_5$. War diese Formel richtig, so mußten die *gemischten Azoxyverbb.* in zwei Formen, $R \cdot N : N(:O) \cdot R'$ und $R \cdot N(:O) : N \cdot R'$, existieren. Zur Darst. der gemischten Azoxyverbb. mußte eine neue Methode ausgearbeitet werden, die sich in der Oxydation der Azoverbb. mit Wasserstoffsuperoxyd fand. Hierbei ergab sich in der Tat, daß die symmetrischen Azoverbb. bei der Oxydation nur eine einzige, die asymmetrischen Azoverbb. aber zwei verschiedene Azoxyverbb. liefern. Bei der Wallachschen Umlagerung der Azoxykörper in Oxyazokörper ergaben jedoch die durch Oxydation erhaltenen Azoxyverbb. eine und dieselbe Oxyazoverb.; es mußte sich also bei dieser Rk. primär die eine Azoxyverb. in die andere umgewandelt haben. Es gelang auch, mit Hilfe von Chromsäure die β-Form des p-Nitroazoxybenzols in die α-Form umzuwandeln. Die Best. der Struktur der isomeren Azoxyverbb. ließ sich dann auf folgende Weise durchführen. Bei der Bromierung oder Nitrierung des Azobenzols tritt in jede freie p-Stellung ein Br oder NO_2, während das Azoxybenzol nur in einem Kern bromiert oder nitriert wird. Nitriert oder bromiert man nun eine asymmetrische Azoxyverb., welche schon in der p-Stellung des einen Kerns Br oder NO_2 enthält, so reagiert immer nur eine der beiden isomeren Formen. Dies führt zu der Folgerung, daß in den Azoxyverbb. das am Stickstoff stehende Sauerstoffatom den mit demselben Stickstoff verbundenen Kern vor der Substitution schützt.

Für das *Nitrosophenylhydroxylamin*, das nach Wohl und Bamberger aus Phenylhydroxylamin u. salpetriger S. entsteht, hat Vf. eine neue Bildungsweise in der Einw. von Hydroxylamin auf Nitrobenzol gefunden und daraus die neue Konstitutionsformel $C_6H_5 \cdot N(:O) : N \cdot OH$ abgeleitet, die den Übergang des zugehörigen Methyläthers $C_6H_5 \cdot N(:O) : N \cdot OCH_3$ bei der Reduktion in den Äther des Diazobenzolhydrats, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OCH_3$, erklärt. Der alten Nitrosaminformel des Nitrosophenylhydroxylamins widerspricht auch die Tatsache, daß die Verb. im Gegensatz zu den Nitrosaminen beständig gegen Hydroxylamin ist. Hiernach hatte Vf. vorausgesagt, daß das Nitrosophenylhydroxylamin, $C_6H_5 \cdot N(:O) : N \cdot OH$, gleichzeitig mit Phenylnitramin, $C_6H_5 \cdot N : N(:O) \cdot OH$, bei der Oxydation von Diazobenzolhydrat entstehen muß, welche Rk. dann später von Bamberger verwirklicht worden ist.

Ebensowenig wie für die Azoxyverbb. läßt sich für die *N-Phenyläther der xime* die alte Dreiringformel aufrecht erhalten; alle Rkk. sprechen vielmehr dafür, ß z. B. der *N-Phenyläther des Benzaldoxims* die Konstitution $C_6H_5 \cdot CH : N(: O) \cdot H_5$ besitzt. Bestätigt wurden die früheren Annahmen dann dadurch, daß Vf. ırch Oxydation der *Azoketone* u. *Azonitrile* mit Peressigsäure leicht die Paare iso- ererer Azoxyverbb. erhalten konnte, z. B. aus $R \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ die beiden erbb. $C_6H_5 \cdot N(: O) : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ (F. 92°) und $C_6H_5 \cdot N : N(: O) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. 132°), deren Struktur dann durch Vergleich mit den Oxydationsprodd. der Ben- lazobenzoesäure aufgeklärt werden konnte.

Nach allen bisherigen Erfahrungen nehmen die Azoverbb., $R \cdot N : N \cdot R$, bei der xydation mit Peressigsäure immer nur ein Atom Sauerstoff auf; jedenfalls läßt ch die Verb. $R \cdot N(: O) : N(: O) \cdot R$ nicht erhalten. Enthält der Azokörper aber ch ein drittes dreiwertiges Stickstoffatom, so wird dieses (z. B. eine Aminogruppe) bekannter Weise gleichzeitig oxydiert. Am einfachsten verläuft die Oxydation i den entsprechenden tertiären Aminen. So liefert das *p-Dimethylaminoazobenzol*, $H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, ein Oxydationsprod., welches nach dem Verlauf der romierung u. reduktiven Spaltung die Konstitution $C_6H_5 \cdot N : N(: O) \cdot C_6H_4 \cdot N(: O)$ $H_3)_2$ haben muß.

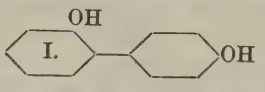
Während die *Azoxyphenole* vom Typus $HO \cdot R \cdot (N_2O) \cdot R \cdot OH$ leicht durch Re- ıktion der Nitroverbb. erhältlich sind, war bisher Azoxyphenol mit nur einer ydroxylgruppe, $R \cdot (N_2O) \cdot R \cdot OH$, nur äußerst schwierig zu gewinnen. Auch hier gab die Oxydation der entsprechenden Oxyazokörper, $R \cdot N : N \cdot R \cdot OH$, eine be- ıeme Darstellungsweise. Auch bei dieser Oxydation entstehen je zwei isomere zoxyverbb. Auch hier konnten die Konstitutionen der entstehenden Körper auf- ıklärt werden. So hat das schon früher von BAMBERGER auf anderem Wege ergestellte *α-p-Azoxyphenol* vom F. 156° die Formel $C_6H_5 \cdot N(: O) : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$, ährend das bei der Oxydation gleichzeitig entstehende *β*-Isomere vom F. 117° ie Konstitution $C_6H_5 \cdot N : N(: O) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ haben muß. Entsprechend der von AMBERGER mit dem damals allein bekannten p-Azoxyphenol vom F. 156° ausge- ihrten Oxydation zu Benzoldiazohydrat auf folgendem Wege:

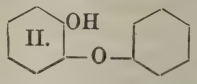
$$C_6H_5 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot OH \longrightarrow C_6H_5 \cdot (N_2O) \cdot COOH \longrightarrow C_6H_5 \cdot (N_2O)H$$

üssen die beiden isomeren Azoxyphenole sehr wahrscheinlich zwei isomere SS., $_6H_5 \cdot N(: O) : N \cdot COOH$ u. $C_6H_5 \cdot N : N(: O) \cdot COOH$, liefern, deren Unters. möglicher- eise die noch unsichere Isomerie des Diazobenzolhydrats aufklären wird. Auch erss. zur Darst. von *Polyazoxyverbb.* hat Vf. unternommen. Das Disazobenzol $_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5$ könnte bei der Oxydation nach den bei den ein- ıchen Azoverbb. gemachten Erfahrungen drei isomere *Bisazoxybenzole* liefern, von enen zunächst die Verb. $C_6H_5 \cdot N : N(: O) \cdot C_6H_4 \cdot N(: O) : N \cdot C_6H_5$ (F. 155°) erhalten urde. Diese liefert mit Schwefelsäure bei niedriger Temp. ein Isomeres vom . 168° von der Konstitution $C_6H_5 \cdot N(: O) : N \cdot C_6H_4 \cdot N : N(: O) \cdot C_6H_5$ u. ein drittes someres vom F. 148° und der Konstitution $C_6H_5 \cdot N(: O) : N \cdot C_6H_4 \cdot N(: O) : N \cdot C_6H_5$. ie aus p-Nitroazobenzol mit Natriumalkoholat entstehende Verb. $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot$ $N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ könnte bei der Oxydation vier isomere *Trisazoxybenzole* liefern, on denen zunächst eines erhalten wurde. (Gazz. chim. ital. **46**. II. 67—118. 1/8. 29/6.].) POSNER.

Fr. Fichter und **Emile Brunner**, *Über neue elektrochemische Oxydationsprodukte des Phenols.* Bei der Wiederholung der Verss. von E. DRECHSEL unter erwendung von Gleichstrom haben FICHTER u. STOCKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 2003; C. **1914**. II. 764) unter den Oxydationsprodd. des Phenols wohl Brenz- atechin u. Hydrochinon, nicht aber p,p′-Diphenol aufgefunden. Um festzustellen,

welche Prodd. bei der Oxydation des Phenols zuerst gebildet werden, haben Vff. das Phenol in möglichst konz. Lsg. mit einem schwachen und zur Umwandlung der gesamten Phenolmenge unzureichenden Strom oxydiert. Außer Hydrochinon, Chinon, Brenzcatechin und p,p'-Diphenol konnten o,p'-Diphenol und o-Oxyphenyläther isoliert werden. Ein großer Teil der Reaktionsprodd. befand sich in einem harzartigen, hochsd., in Alkali l., wahrscheinlich aus hochmolekularen Kondensationsprodd. des Phenols bestehenden Rückstand, während ll. Zerfallprodd. anscheinend aliphatischer Natur in der wss. Lsg. enthalten waren. Die beiden Diphenole sind Zwischenprodd., denn bei erneuter Oxydation liefert das o,p'-Diphenol Chinon und Brenzcatechin, das *p,p'-Diphenol* ausschließlich Chinon.



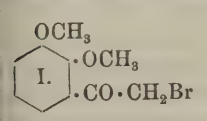


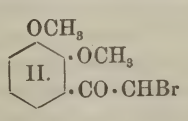
Die Oxydation wurde in einem als Anode dienenden Bleigefäß vorgenommen; als Kathode diente eine durch Glas isolierte Kühlschlange aus Blei. Der Elektrolyt bestand aus verd. H_2SO_4, welche Phenol teils gel., teils suspendiert enthielt. Die Temp. betrug 10—12°, die Stromstärke an der Anode 0,0025 Amp. pro qcm. — *o,p'-Diphenol* (I.), F. 162—163°, $Kp._{11}$ 206—210°, gibt mit konz. H_2SO_4 eine grünliche, wenig charakteristische Färbung, mit $FeCl_3$ in wss. Lsg. eine braune Färbung und einen flockigen Nd. — *o-Oxyphenyläther* (II.), weiße Nadeln aus h. W. oder A., F. 106—107°, $Kp._{11}$ 151—155°, flüchtig mit Wasserdämpfen, riecht nach Geraniumblättern; die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ schwach gefärbt u. nach einiger Zeit getrübt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 281—87. Aug. [April.] Basel. Lab. f. anorg. Chem. d. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

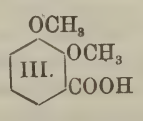
J. Lifschitz, *Zur Kenntnis der Chinhydrone.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Unters. der optischen Eigenschaften einer Anzahl von Chinhydronen ergab, daß die Verhältnisse beim *Benzochinhydron* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1730; C **1915**. II. 1132) keineswegs bei allen Chinhydronen anzutreffen sind. Vf. untersuchte die *Absorption des Chinhydrons aus Chloranil und Hexamethylbenzol* in A. und Chlf. Bei Zusatz von Hexamethylbenzol zur Chloranillsg. tritt ein neues Band, das „Chinhydronband" auf, das bei um so kleineren Schichtdicken erscheint, je größere Überschüsse von KW-stoff vorhanden sind. Bei 2 Mol. Hexamethylbenzol gibt die Intensität derjenigen der Farbstoffbanden kaum nach. Gleichzeitig verflacht das Chloranilband mit wachsendem Zusatz von KW-stoff und wird bei höheren Konzz. immer mehr und mehr überdeckt durch die übergreifenden, benachbarten Allgemeinabsorptionen. Die Verschiebung des Gleichgewichts Chinhydron $\rightleftharpoons$ Chinon + KW-stoff ließ sich also mit größter Anschaulichkeit verfolgen. Die scheinbare Verschiedenheit der optischen Verhältnisse beim Benzochinhydron erklärt sich aus der zufälligen Nähe der Eigenfrequenzen von Additionsprod. und Chinon, derzufolge eine Überlagerung der Banden auftritt. — Die Chinhydrone aus *Dichlorchinon* und *Hexamethylbenzol* lieferten ähnliche Resultate, die Prodd. aus *Anthrachinon* und *Hydrochinon* andererseits eine noch weniger charakteristische Modifikation der Absorptionskurve, wie Benzochinhydron. Das optische Verh. der Chinhydrone zeigte, daß zwischen ihnen und den *meri*-chinoiden Salzen kein Konstitutionsunterschied besteht. Dieser besteht nur in der verschiedenen Beständigkeit der Additionsprodd. in Lsg. Die Breite und geringere Maximalintensität mancher Chinhydronbanden läßt sich zwanglos aus dem Vorhandensein von zwei Stoffen von Additionsprodd. mit 1 oder 2 Mol. benzoider Komponente erklären. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2050—54. 23/9. [8/8.] Zürich. Chem. Lab. der Univ.) SCHÖNFELD.

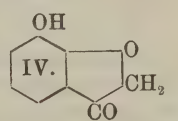
A. Hantzsch, *Zur Konstitution der farbigen Jodide des Methylphenazoniums. Zur bwehr gegen Hrn. F. Kehrmann.* (Vgl. KEHRMANN, S. 86). Der Vf. bringt einige erichtigungen zu der chronologischen Zusammenstellung, die KEHRMANN über ine Kontroverse mit dem Vf. bezüglich der farbigen Jodide des Methylphena- niums veröffentlicht hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1865—67. 23/9. [14/6.].) SCHMIDT.

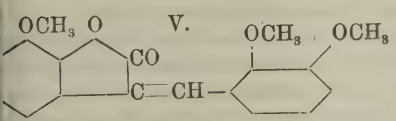
W. Mosimann und **J. Tambor**, *Beiträge zur Kenntnis des o-Vanillins.* Bei en Verss. zur Synthese des 2,3-Dioxyacetophenons und der 2,3-Dioxyphenylessig- iure kamen die Vff. zu folgenden Verbb.: *Carbomethoxy-o-vanillin*, $C_{10}H_{10}O_5$, aus -Vanillin in n. NaOH mit chlorkohlensaurem Methyl nach E. FISCHER (vgl. Ber.)tsch. Chem. Ges. **41**. 2877; C. **1908**. II. 1428), Täfelchen, die bei 59° unter Zers. chmelzen. — *o-Homoveratrol*, $C_9H_{12}O_2=C_6H_3(CH_3)(OCH_3)_2$ 1 : 2 : 3, durch Erhitzen iner alkoh. Lsg. des o-Veratrumaldehyds mit amalgamiertem Zn u. roher HCl; s siedet bei Kp.$_{18}$ bei 92—93°; farbloses, lichtbrechendes Öl von aromatischem eruch; es löst sich in konz. H_2SO_4 farblos auf. — *2,3-Dimethoxy-1-äthylbenzol*, $_6H_3 \cdot C_2H_5(OCH_3)_2$ 1 : 2 : 3 = $C_{10}H_{14}O_2$, erhalten aus dem 2,3-Dimethoxyacetophenon ie vorhergeh. Verb.; farblose, leicht bewegliche Fl. von schwach aromat. Geruch, ie unter 19 mm Druck bei 95—96° siedet. — *2,3-Dioxy-1-äthylbenzol*, $C_8H_{10}O_2$, nalog der vorhergehenden Verb. aus 2,3-Dioxyacetophenon erhalten; schweres, arbloses, lichtbrechendes Öl, das unter 15 mm Druck bei 130—131° siedet u. sich n KOH mit grüner Farbe auflöst. (Die beiden letztbeschriebenen Verbb. wurden on **E. Rosselet** dargestellt. — *2,3-Dimethoxy-ω-bromacetophenon*, $C_{10}H_{11}O_3Br$ (I.), rismen vom F. 53—54° aus A., entsteht beim Bromieren von 2,3-Dimethoxyaceto- henon in Chlf. im direkten Sonnenlicht; l. in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe.

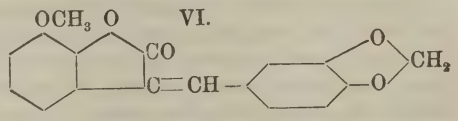












— *2,3-Dimethoxy-ω,ω-dibromacetophenon*, $C_{10}H_{10}O_3Br_2$ (II), hexagonale Tafeln und bgestumpfte Pyramiden vom F. 67—68° aus A.; l. in konz. H_2SO_4; bei längerem tehen wird die Lsg. völlig entfärbt. — Beide Bromprodd. liefern mit $KMnO_4$ die ei 122° schmelzende *o-Veratrumsäure*, $C_9H_{10}O_4$ (III), Nadeln aus Bzl.-PAe. — Das ,3-Diacetoxyacetophenon, unter gleichen Bedingungen bromiert, gibt das *2,3-Di- cetoxy-ω-bromacetophenon*, $C_{12}H_{11}O_5Br$, Nädelchen vom F. 97—98° aus A. Die tellung des Halogens in der Seitenkette wurde durch Überführung in das *7-Oxy- umaranon*, $C_8H_6O_3$ (IV.) bewiesen; braune, derbe Krystalle aus Essigester, Lg., die bei 84° unter Zers. schmelzen; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber, in verd. NaOH mit weinroter arbe. — Vom 7-Methoxyisocumaranon (vgl. auch S. 316) wurden von den Vff. durch ondensation desselben mit aromat. Aldehyden in beiden Kernen substituierte Iso- xindogenide dargestellt, die sich von dem von KOSTANECKI (vgl. v. KOSTANECKI u. ZUPERFEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 834; C. **1909**. I. 1163) erhaltenen Benzal- socumaranon ableiten. — *7,2',3'-Trimethoxy[benzal-3-isocumaranon]*, $C_{18}H_{16}O_5$ (V.), us 7-Methoxyisocumaranon u. o-Veratrumaldehyd in wenig A. u. mit 3 Tropfen 20%iger NaOH versetzt; gelbe Nädelchen vom F. 183—184° aus Toluol, l. in onz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *7,3'-Dimethoxy-2'-acetoxy-[benzal-3-isocumaranon]*, $C_{19}H_{16}O_6$, aus Acet-o-vanillin analog der vorhergehenden Verb., hellgelbe Blättchen

vom F. 136—137° aus verd. A.; beim Betupfen mit konz. H_2SO_4 werden die Krystalle orangerot; die Lsg. in H_2SO_4 ist dunkelgelb. — *7-Methoxy-3',4'-methylendioxy-[benzal-3-isocumaranon]*, $C_{17}H_{12}O_5$ (VI.), gelbe Prismen vom F. 185° aus verd. A. u. dann aus Bzl.; dieselben lösen sich in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1261—65. 24/6. [26/4.] Universität Bern.) PFLÜCKE.

St. Opolski und **T. Zwislocki**, *Über die Salze der o- und p-Nitrophenylessigester.* Aus der äth. Lsg. des *o-Nitrophenylessigsäureäthylesters* fällt Natriumäthylat das *dunkelviolette Salz*, $C_{10}H_{10}O_4NNa$, welches in absol. A. mit intensiv violetter Farbe schwer l. ist. Die kleinsten Spuren von W. zersetzen es sofort. Auch in absol. A. ist es nicht haltbar. — Das *Kaliumsalz*, $C_{10}H_{10}O_4NK$, besitzt größere Löslichkeit in A. und ist ebenfalls dunkelviolett; gegen Einw. von Feuchtigkeit sehr empfindlich; unbeständig in alkoh. Lsg. — Das *Silbersalz*, $C_{10}H_{10}O_4NAg$, ist dunkelbraun und in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unl.; beim Erwärmen verpufft es plötzlich. — Ähnlich verhalten sich die Salze des *p-Nitrophenylessigsäureäthylesters.* Das *Na-* und *K-Salz* sind im festen Zustande dunkelbraun und lösen sich in absol. A. mit einer schön violetten Färbung, die bald in eine schmutzigbraune übergeht. Das Na-Salz ist leichter l. als das K-Salz. Die intensive Färbung der Salze beider untersuchten farblosen Ester läßt sich nur durch eine Isomerisation im Sinne der Umwandlungstheorie von HANTZSCH erklären. Offenbar betätigen sich hier die Nitrogruppen und nicht die Carbonylgruppen bei der Salzbildung, was die Formel $C_2H_5O \cdot CO \cdot CH : C_6H_4 : NO_2Me$ ergeben würde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1606—7. 22/7. [7/6.] Lemberg. II. Chem. Univ.-Lab.) PFLÜCKE.

St. Opolski, Z. Kowalski und **J. Pilewski**, *Über die Salze und Ester der Nitrophenylacetonitrile.* Es war beabsichtigt, die *Isomerisationsmöglichkeiten des Phenylacetonitrils und seiner Derivate bei der Salzbildung* zu untersuchen und dabei die Cyangruppe in bezug auf ihre reaktivierende Wrkg. auf benachbarte Wasserstoffatome mit anderen ungesättigten Gruppen (Nitro- und Carbonylgruppe) zu vergleichen. Da reine Salze des Phenylacetonitrils und seines p-Bromderivates nicht erhalten werden konnten, wurden die *drei isomeren Nitrophenylacetonitrile* auf ihre Salz- und Esterbildung geprüft. Hinsichtlich der Alkalisalze des p-Nitrophenylacetonitrils, deren Darst. bei Ausschluß von Feuchtigkeit auf kaltem Wege bewirkt wurde, können die Angaben von LIFSCHÜTZ und JENNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1730; C. **1915**. II. 1132) bestätigt werden; das Silbersalz wurde dagegen als ein in Bzl. mit violetter, in A. mit grüner Farbe l. schwarzer Nd. erhalten. Die o- und m-Nitrophenylacetonitrile lassen sich mit derselben Leichtigkeit in violette K-, Na- und Ag-Salze überführen.

Durch Erwärmen der Silbersalze mit überschüssigem, frisch destilliertem, reinem Methyljodid bilden sich die violetten *Methylester.* Um die *chinoide Konstitution der Salze der Nitrophenylacetonitrile*, die von HEWITT, POPE und WILLETT (Journ. Chem. Soc. London **101**. 1770; C. **1913**. I. 102) für die Salze der p-Verb. auf Grund ihres optischen Verhaltens angenommen wird, auch chemisch zu beweisen, wurden die Salze der Nitrophenylessigester untersucht (vgl. vorst. Referat), die eine große Analogie mit denen der Nitrophenylacetonitrile ergaben. Bei jenen muß die chinoide Konstitution angenommen werden, da mit der Enolisomerisation die ungemein große Farbvertiefung bei der Salzbildung nicht zu erklären ist; daraus ergibt sich auch für die Salze der Nitrophenylacetonitrile die chinoide Konstitution. Dasselbe gilt für die violetten Ester. Der m-Ester ist ebenso wie die Salze des m-Nitrophenylacetonitrils, die sich von ihren o- und p-Isomeren nicht unterscheiden, als meta-chinoid zu betrachten. — Im Anschluß wurde ein farbloses Methylderivat,

dem die Alkylgruppe zweifellos an Kohlenstoff der Methylengruppe gebunden , das *p-Nitrohydratropasäurenitril*, dargestellt.

Experimenteller Teil. *m-Nitrophenylacetonitril*, F. 61—62°. *p-Nitril*, erlten durch Nitrieren des Phenylacetonitrils; F. 115—116,5°. *o-Nitril*, erhalten s dem o-Nitrotoluol über die o-Nitrophenylbrenztraubensäure. Mit konz. Alkalien ben diese Nitrile eine violette Färbung, die augenblicklich in Rot übergeht. e *Salze der Nitrophenylacetonitrile* werden durch Versetzen der trockenen äth. gg. der Nitrile mit frisch bereitetem äth. Natrium- und Kaliumäthylat als dunkelaune Ndd. erhalten, die sich im trockenen Luftstrome ohne Veränderung filtrieren d mit Ä. trocknen lassen; l. in absol. A. und Aceton mit dunkelvioletter Farbe; e Lsgg. der Salze des p-Nitrils werden langsam rot und nach einigen Tagen ün, worauf sich mit Lg. ein grüner Nd. erhalten läßt; die Salzlsgg. des m- und Nitrils werden rot u. endlich rotbraun; das feste p-Natriumsalz wechselt seine Farbe im Aufbewahren von Violett in Grün, das Kaliumsalz löst sich nach längerem ehen in W. mit grüner Farbe; W. färbt sich mit den Salzen vorübergehend olett, wirkt dann aber hydrolysierend und teilweise tiefer zersetzend. Die *Silberlze* wurden aus der absol.-alkoh. Lsg. der frisch bereiteten Alkalisalze mit alkoh. $_3NO_3$ als dunkelbraune oder schwarze Pulver erhalten; sie lösen sich in Bzl., ılf., Aceton und A. violett, aber sehr schwer; das p-Salz löst sich in W. mit üner Farbe.

Die Methylester der Nitrophenylacetonitrile wurden durch 2-stdg. Erwärmen r Silbersalze der Nitrile mit überschüssigem Methyljodid unter Rotviolettfärbung r Lsgg. erhalten. *m-Methylester*, erhalten durch Verdampfen der Lsg. im Vakuum s dunkelrotes Pulver; l. in A., Aceton, Chlf. und Bzl. mit violetter Farbe, die i Zusatz von einem Tropfen NaOH sofort verschwindet; wird bei 170° weich ıd zers. sich.

Farbloses Methylderivat des p-Nitrophenylacetonitrils, p-Nitrohydratropasäuretril. B. durch Einträufeln des Hydratropasäurenitrils in neun Teile rauchender NO_3 bei 0°; farblose Krystalle vom F. 73—75° aus einer Bzl.-Lg.-Mischung; ll. A., Ä. und Bzl.; färbt sich mit konz. Alkalien vorübergehend rot; gibt bei xydation mit Chromsäure in essigsaurer Lsg. p-Nitrobenzoesäure; gibt beim ehrstündigen Erwärmen mit konz. HCl p-Nitrohydratropasäure. — *o-Nitrobenzylomid.* B. aus dem Chlorid durch Erwärmen mit Kaliumbromid in alkoh. Lsg.; rblose Krystalle vom F. 42°, die sich am Licht dunkel färben; sll. in A.; ll. in zl., Ä. und Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2276—83. 21/10. [15/8.] Lemberg. . Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

St. Opolski, L. Czaporowski und J. Zacharski, *Über die desmotropen Formen r Bromphenylcyanbrenztraubensäureester.* Während in der vorst. Arbeit für die Nitroıenylacetonitrile die Natur ausgesprochener Pseudosäuren, deren Pseudoform farblos ıd benzoid, deren aci-Form aber violett und chinoid ist, ermittelt wurde, wurde eiter untersucht, welchen Einfluß auf die Natur des Phenylacetonitrils die Einhrung der *Carbonylgruppe* in die Seitenkette hat; hierzu wurden die *Äthylester r p- und o-Bromphenylcyanbrenztraubensäure* benutzt. Mit Natriumäthylat geben ese Ester gelbe Salze, aus denen durch Ansäuern die freien Ester zurückerhalten erden. Da somit die Carbonylgruppe ihren Einfluß völlig geltend gemacht hat, gt eine *Keto-Enolisomerisation* vor; die beiden desmotropen Formen der unterıchten konnten auch direkt isoliert werden.

Die freien Ester sind farblos, ihre Salze gelb. Beim Ansäuern der wss. Lsgg. r Alkalisalze scheidet sich der Ester farblos ab; gibt man aber zu dem in einem berschusse von NaOH gelösten p-Bromester verd. HCl, so entsteht ein farbloser d., der sich in wenigen Sekunden orange färbt und als solcher, beim Arbeiten

bei 0° und möglichst raschem Abfiltrieren und Trocknen, in trocknem Zustande erhalten werden kann. Chemisch unterscheiden sich der farblose und der gefärbte Ester, wie die typischen Keto- und Enolformen. Ähnliche Verhältnisse liegen beim o-Bromester vor, dessen Enolform gelb und im feuchten Zustand noch weniger stabil ist. Die *o-* und *p-Bromphenylcyanbrenztraubensäureester* existieren demnach in zwei desmotropen Formen:

$Br \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO_2R$ farblose Ketoform — $Br \cdot C_6H_4 \cdot C(CN) : C(OH) \cdot CO_2R$ farbige Enolform

Bei Darst. des gelben o-Bromesters bildete sich einige Minuten nach dem Abfiltrieren des Esters in der sauren Fl. ein krystallinischer Nd. Bei sofortigem Filtrieren und Trocknen schm. er unter Zers. bei 82°; bei Darst. nach längerer Berührung mit der Mutterlauge schm. er bei 148—150°. Es ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß die beiden Körper als die zwei desmotropen Formen der *o-Bromphenyloxalessigsäure*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CO_2H$, anzusehen sind; in der niedriger schm. Form, die in essigsaurer Lsg. mit $FeCl_3$ dunkelrote Färbung gibt, liegt die Enolform vor; die höher schm., die diese Färbung nicht gibt, stellt die Ketoform dar.

Über den *Entstehungsvorgang der Enolform* dieser S. und der Ester geben die Tatsachen Aufschluß, daß die Enolformen beim Ansäuern der wss. Lsgg. der reinen Natriumsalze der Ester ausbleiben, und daß zu ihrer B. ein Überschuß von NaOH unbedingt nötig ist. Es ist anzunehmen, daß eine wss. Lsg. des Natriumsalzes infolge der Hydrolyse eine kleine Menge des freien Esters enthält, der im ersten Moment nach der Auflösung in der Enolform, später in der Ketoform existiert. Beim Ansäuern wirkt diese kleine Menge der Ketoform auf die freiwerdenden Estermoleküle infizierend ein, so daß sich der gesamte Ester in der Ketoform ausscheidet. Ist Natronlauge im Überschuß vorhanden, so enthält die Lsg. infolge Zurückdrängung der Hydrolyse nur die Salzmoleküle, also nur die Enolform; gleichzeitig entsteht, infolge geringer Verseifung durch das überschüssige Alkali eine kleine Menge des Trinatriumsalzes der Bromphenyloxalessigsäure. Beim Ansäuern werden sowohl Bromphenylcyanbrenztraubensäureester und Bromphenyloxalessigsäure in der Enolform frei und scheiden sich in dieser Form ab.

Experimenteller Teil. *p-Bromphenylcyanbrenztraubensäureäthylester*, erhalten nach dem Verf. von Erlenmeyer jun. (Liebigs Ann. **271**. 173; C. **92**. II. 651) durch $^1/_2$stdg. Erwärmen molekularer Mengen Oxaläthylester und trocknen p-Bromphenylacetonitrils mit einer Lsg. von Na in absol. A. und Versetzen der wss. Lsg. des entstandenen Na-Salzes mit Essigsäure; farblose Krystalle vom F. 147,5° aus Bzl.; ll. in Ä., A., Aceton, Essigsäure und h. Bzl. Natriumsalz. B. durch Einw. von Natriumäthylat auf den Ester in äth. Lsg.; gelber, in A. und Ä. unl. Körper. Kaliumsalz. Gelb, mit einem Stich ins Grüne. Ammoniumsalz. Gelber Nd. beim Sättigen der äth. Lsg. des Esters mit Ammoniakgas; färbt sich bei 90° dunkel und zers. sich; reagiert in wss. Lsg. neutral. Silbersalz. B. durch Einw. von $AgNO_3$ auf das Na- oder K-Salz in wss. oder alkoh. Lsg.; gelb und gegen Lichtwrkg. empfindlich. *Phenylhydrazon.* B. beim Erwärmen einer konz. Lsg. des Esters in Eg. mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin; gelbe, bei 118° schm. Krystalle aus h. A.; unl. in W., l. in A., Ä. u. Bzl. Bei Einw. von überschüssigem Phenylhydrazin auf den *p- und den o-Bromester* ohne Lösungsmittel entsteht bei Zimmertemp. das *Diphenyldihydrazid der Oxalsäure*, $(C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO)_2$; bei Einw. der äquivalenten Menge Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. entsteht bei Zimmertemp. das *Phenylhydrazid des Oxalmonoäthylesters*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$.

Enolform des p-Bromesters. Erhalten durch Ansäuern der Lsg. des Esters in überschüssiger Natron- oder Kalilauge bei 0°, augenblickliches Abfiltrieren und

rocknen auf einem Tonteller im Exsiccator als orangefarbener Körper; wl. in A., . u. Bzl.; l. in wasserfreier Essigsäure und Aceton; schm. gegen 60° unter Zers.; t trocken längere Zeit ohne Farbenänderung haltbar; löst sich leicht in Sodalsg. it gelber Farbe; gibt in Eg. mit $FeCl_3$ rote Färbung; verbindet sich in Eg. mit rom. Der farblose Ester löst sich langsam in wss. Soda, gibt in Eg. mit $FeCl_3$ eine Färbung und verbindet sich nicht mit Brom.

o-Bromphenylcyanbrenztraubensäureäthylester, analog dem p-Ester aus dem *o-Bromhenylacetonitril* (Kp.$_{14}$ 145—147°; wird bei —10° fest; schm. bei 0—1°) erhalten, as durch Einw. von KCN auf o-Brombenzylbromid dargestellt wurde; der Ester ildet farblose, bei 140—142° schm. Krystalle; ll. in A., Ä., Bzl. und Essigsäure. atriumsalz; hellgelb; sll. in W. Silbersalz; hellgelb. Das Phenylhydrazon konnte icht erhalten werden. *Enolform des o-Bromesters;* fällt beim Ansäuern der Lsg. es Esters in überschüssigem NaOH oder KOH unter 0° in gelben Krystallen aus; chm. unter Gasentw. unscharf zwischen 98 und 120°; zwl. in Eg.; unl. in Ä. und zl.; löst sich leichter in wss. Sodalsg., als die farblose o-Verb.; gibt mit $FeCl_3$ in g. tiefrote Färbung; verbindet sich mit Brom in Eg.; die farblose o-Verb. gibt ie beiden letzten Rkk. nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2283—92. 21/10. [15/8.] emberg. II. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

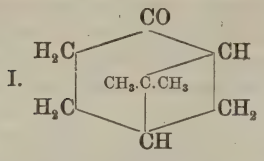
S. Reich und **P. Chaskelis**, *Beitrag zur Kenntnis der Perkinschen Reaktion. — Neue Methode zur Darstellung der substituierten Zimtsäuren.* Nach Ansicht der Vff. ollzieht sich die PERKINsche Rk. auf zweierlei Weise. Das Natriummalonat, welhes ein sehr bewegliches H-Atom enthält, ist befähigt, mit einem Aldehyd selbst hne Mithilfe von Essigsäureanhydrid zu reagieren. Handelt es sich aber um ein alz mit wenig beweglichem H (Natriumacetat), so ist die Mitwrkg. von Essigsäurenhydrid notwendig. Es bildet sich in diesem Falle ein Diacetat, $R \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCOCH_3)_2$, welches dann mit dem Na-Acetat reagiert. Diese Erklärung des eaktionsverlaufes führte die Vff. zu einer neuen Darstellungsweise der im Kern ubstituierten Zimtsäuren. Oxydiert man nach THIELE die substituierten Toluole it CrO_3 in Ggw. von H_2SO_4 und Essigsäureanhydrid, so erhält man die Diacetate er betreffenden Aldehyde und durch Verseifung derselben die Aldehyde selbst. ur Darst. der substituierten Zimtsäure erhitzt man direkt das aus Diacetat und nverändertem KW-stoff bestehende Reaktionsprod. mit Essigsäureanhydrid u. Naacetat und entfernt den beigemengten KW-stoff durch Wasserdampfdest.

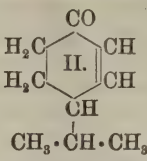
Zur Darst. der *o-Bromzimtsäure*, F. 215—216°, versetzt man ein auf 5—10° bgekühltes Gemisch von 260 g Essigsäureanhydrid, 45 g H_2SO_4, 35 g o-Bromtoluol nd 90 g Eg. unter Rühren im Laufe von etwa 2 Stdn. mit 30 g CrO_3 und gießt uf Eis. Nach einigen Stdn. nimmt man in Ä. auf, wäscht die äth. Lsg. mit Sodag. und W, trocknet sie über Na_2SO_4. verjagt den Ä. und erhitzt den Rückstand it 12 g Essigsäureanhydrid und 5 g Na-Acetat 9 Stdn. auf 165—190°. Man verd. it W., unterwirft die Fl. der Wasserdampfdest. und entzieht die gesuchte S. dem estillationsrückstand durch Sodalsg. Ausbeute 12,2 g. (Bull. Soc. Chim. de France 4] **19**. 287—90. Aug. [2/5.] Genf. Lab. f. org. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

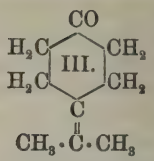
Enrico Rimini, *Über eine Umwandlung des Nopinons.* Im Anschluß an anere Unterss. hat Vf. das Verhalten des *Nopinons* (I.) gegen konz. Schwefelsäure n der Kälte untersucht. Es entstand ein Gemisch von *Δ-2-Isopropylhexenon* (II.) nd *4-Isopropylidencyclohexanon* (III.).

Semicarbazon des 4-Isopropylidencyclohexanons, $C_{10}H_{17}ON_3$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 201° unter Zers.; zwl. in Methylalkohol. — *Semicarbazon des Δ-2-Isopropylexenons.* Krystalle aus Methylalkohol, F. 183°; zll. in Methylalkohol. 4-Isopropylidencyclohexanon liefert bei der Oxydation mit Permanganat Aceton und *Tetra-*

hydrochinon. — *Semicarbazon des Tetrahydrochinons*, $C_7H_{11}O_2N_3$. Krystalle aus A.,







F. 221—222° unter Zers.; zwl. in A. (Gazz. chim. ital. **46**. II. 119—21. 1/8. [27/4.] Pavia. Chem. pharmazeut. Inst. d. Univ.) POSNER.

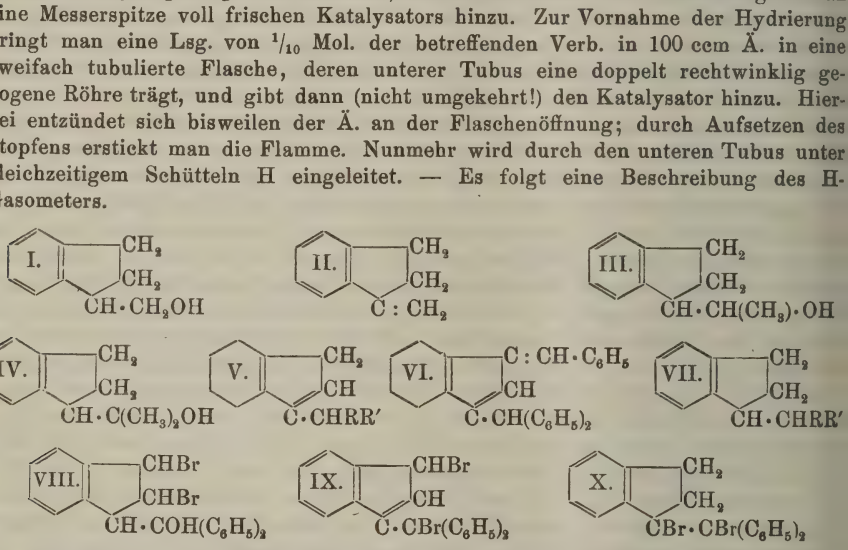
Hans Wolff, *Fragmente zur Chemie und Physik der Harze.* Vf. berichtet über das Verhalten der Lsgg. von Schellack in W. In einer Lsg. von 2,5 g Schellack in 100 ccm A. konnte auch nach Zusatz von 2 l W. keine Fällung hervorgebracht werden. Die Farbe der kolloidalen 1,2‰ enthaltenden Lsg. war nur wenig heller, als die der 2,5%igen alkoh. Lsg. Bei seitlicher Beleuchtung trat das Tyndallphänomen sehr stark hervor. Bei etwa 100 Verss. gelang es siebenmal, eine alkoh. Schellacklsg. mit W. bis zu einer Konz. von 20% A. zu verdünnen, ohne daß der Schellack ausfiel. Beim Kochen dieser unter 5% Schellack enthaltenden wss.-alkoh. Lsgg. fiel der Schellack aus. In der Haltbarkeit dieser Lsgg. zeigten sich erhebliche Unterschiede. Verss., durch Abdampfen des A. zu rein wss. Lsgg. zu gelangen, ergaben folgendes: Über 50° wurde der Schellack aus sämtlichen Lsgg. abgeschieden. Unter 50° ließen sich einige Lsgg. ohne Ausscheidungen abdampfen bis zu einer Konz. 1 : 20. Beim Erkalten gelatinierten die Lsgg. Die gelatinierten Massen waren wesentlich dunkler gefärbt als das Ausgangsmaterial und zeigten Dichroismus. Nach Trocknen bei 30—40° hatten die Proben eine noch dunklere Färbung angenommen und waren braungelb. Die pulverisierten Massen waren in W. unl. (die Gallerten lassen sich bei 30—40° mit W. verdünnen). Nach einer Woche löste sich das Pulver nicht mehr in k. A. und nur spurenweise in w. A., dagegen l. in alkal. Lsgg. Der aus diesen Lsgg. mit S. gefällte Schellack war wieder ll. in A. und zeigte die sonstigen Eigenschaften des Ausgangsprod. Die am besten gelungenen Verss. wurden in Kolben ausgeführt, die leicht Alkali an W. abgaben. Von 6 Verss. zur Herst. wss. Schellacklsgg., ausgehend von 3%igen alkoh. Lsgg. mit Zusatz von alkal. reagierenden Stoffen führte einer zum Ziele, bei dem 100 ccm Lsg. mit 400 ccm einer 0,03%igen Wasserglaslsg. versetzt wurden. Die kolloidalen Schellacklsgg. werden durch kolloidale Lsgg. von Fe- oder Al-Oxyd ausgefällt; die Fällungen mit Fe-Lsgg. sind violett bis blauviolett gefärbt. Die aus den Fällungen mit HCl erhaltenen Harze waren nicht unl. in A. Analog hergestellte Lsgg. von gebleichtem Schellack lieferten in einem Falle unter 50° eine Fällung, in zwei anderen Fällen ließen sie sich abdampfen. Die getrocknete Masse war fast unl. in A. (Chemische Umschau d. Fett- u. Harz-Ind. **23**. 92—93. Juli. Lab. Dr. ZELLNER. Berlin.) SCHÖNFELD.

Ludwig Paul, *Über die Ammoniakseife des Kolophoniums.* Eine alkoh. *Kolophonium*lsg. erstarrt beim Eingießen in verd. NH_3 zu einer steifen Gallerte. Für die Herst. größerer Mengen wird die KS-Harzsäure, die *γ-Pininsäure* (vgl. Seifensieder-Ztg. **42**. 259; C. **1915**. I. 1265) mit dest. W. angerührt und mit überschüssigem NH_3 versetzt. Die so erhaltene Ammoniakseife ist der γ-Natronharzseife sehr ähnlich. Mit Petroleum (Seifensieder-Ztg. **42**. 434; C. **1915**. II. 189) bilden beide Substanzen ein Anlagerungsprod. Beide Harzseifen können ohne Zers. in wss. Lsg. gekocht werden. Bei der γ-Ammoniakseife ist dagegen eine Zers. stets zu beobachten, wenn diese mit verhältnismäßig wenig NH_3 hergestellt wurde. Wird Kolo-

phonium in konz. alkoh. Lsg. in eine wss. sehr verd. NH_3-Lsg. gegossen, so erhält man eine Lsg., die beim Kochen etwas Harzsubstanz abscheidet und eine milchige Emulsion bildet, aus der sich durch Filtration oder durch HCl unveränderte *γ-Pininsäure* isolieren läßt, F. 74—76°. Aus dem Filtrat fällt HCl *α-Pininsäure* (α-KLw), F. 101—103°; gänzlich l. in kalkhaltigem W. Ähnliche Ndd. vom F. ca. 98° wurden erhalten, wenn länger gelagertes KS oder Kolophoniumstaub mit NH_3 behandelt wurde. KS schm. nicht immer bei 76°, sondern oft zwischen 85—88°. Außer der durch Zers. einer nicht gelatinierten NH_3-Seife gebildeten konnte aus den Mutterlaugen des durch Fällen der γ-Natronharzseife mit Ca-haltigem W. erhaltenen Ca-Salzes eine Harzsäure, F. 85—87°, erhalten werden. Ferner lieferte γ-Natronharzseife mit Ä. γ-Pininsäure vom F. 85—87°. Der höhere F. ist dem Eintritt von Kalk in die Harzsubstanz, der durch HCl nicht zu entfernen ist, zuzuschreiben. Ein durchsichtiges Kolophoniumstück lieferte mit Sodalsg. die γ-Natronharzseife, aus der γ-Pininsäure vom F. 75—76,5° abgeschieden werden kann. Wird letztere mit viel Leitungswasser gewaschen, so steigt der F. auf 85—87°. Ferner erhielt Vf. eine Substanz vom F. 85—87° bei der Unters. einer ca. $2^1/_2$ Jahre alten γ-Pininsäure, die im Gegensatz zu den vorigen Substanzen in W. l. war. *γ-Pininsäure* verwandelt sich mit der Zeit in *α-Pininsäure*. Ebenso verwandelt sich *α-Pininsäure* mit der Zeit in die bei 122—123° schm. *β-Pininsäure*. Die *Autoxydation des Kolophoniums* ist der Umwandlung der α-Pininsäure in die β-Verb. gleichzusetzen. Dies wird nicht nur durch den Zerfall des Kolophoniums zu dem hauptsächlich aus β-Pininsäure bestehenden Staub bewiesen, sondern auch dadurch, daß die bei 100—105° schm. α-Pininsäure in kurzer Zeit in die β-Verb. übergeht. Mittels der NH_3-Methode gelingt es, die α-Pininsäure von der β-Verb. zu trennen. Die Trennung beruht auf der Zersetzlichkeit der NH_3-Verb. der α-S., während die β-Verb. die Zersetzlichkeit nicht oder in geringerem Maße zeigt. γ-Pininsäure, deren F. nach $2^1/_2$ Jahren von 74—77° auf über 100° gestiegen war, wird mit W. und NH_3 verrührt. Eine Abscheidung der γ-Ammoniakharzseife fand nicht statt. Vor Aufkochen scheiden sich aus der Lsg. reichliche Mengen (18 g aus 35 g) einer plastischen M. (Kpl.) ab, F. 95—98°. Das Filtrat wird durch HCl gefällt. Der Nd. wird in Leitungswasser gel. Aus dem wss. Auszug fällt HCl β-Pininsäure, F. ca. 120°. Die zur Extraktion gelangte, direkt mit NH_3 gefällte Substanz ist als ziemlich reine β-Pininsäure zu betrachten. Ebenso wurde Kolophonium unter Abscheidung von Kpl. zers. Diese scheidet mit Sodalsg. keine γ-Natronharzseife ab. In der Kpl.-Substanz ist außer α-Pininsäure eine zwischen dieser und der γ-Pininsäure liegende Harzsubstanz enthalten, die vielleicht das allererste Umwandlungsprod. darstellt. Die mit HNO_3 behandelte Kolophoniumsubstanz zeigte beim Einw. von NH_3 und Kochen dieselbe Zers.; aus dem Filtrat wird ebenfalls in Leitungswasser l. β-Pininsäure erhalten. Letztere ist durch die Löslichkeit in W. und B. von fluorescenzlosen Resinatlacklsgg. charakterisiert. Durch HNO_3 wird also Kolophonium in wenigen Stdn. in derselben Weise verändert wie durch jahrelanges Lagern an der Luft. Die geschilderte Umwandlung des Kolophoniums ist die Folge des einwirkenden kolloidal gebundenen W. Andererseits kann sich Kolophonium unter Wasserabgabe zersetzen. Während sich durch Einw. von KA. Sylvinsäure bildet, bewirkt h. A. die B. von *γ-Abietinsäure* (vgl. l. c.), F. 154—155°. Alle Harzsubstanzen lassen sich in in Petroleum l. (γ-Pininsäure, Sylvinsäure, γ-Abietinsäure) und in in Petroleum unl. (Kpl., α-, β-Pininsäure) trennen. Diese Einteilung ist jedoch keine endgültige. (Seifenfabrikant **36**. 545—46. 9/8. 567—69. 16/8. Straßburg i. E.) SCHÖNFELD.

Ch. Courtot, *Untersuchungen in der Reihe der Fulvene. IV. Untersuchung der Additionsprodukte der Indenverbindungen.* (Forts. von C. **1916**. I. 1241.) I. Einw.

von H auf die Benzofulvanole. Die Reduktion der Benzofulvanole zu den korrespondierenden Dihydrobenzofulvanolen erfolgte durch *Platinschwarz* und H. Zur Darst. des Katalysators nach LOEW wurde eine 50%ige Platinchloridlsg. mit 40%ig. Formaldehyd reduziert, das Gemisch unter Kühlen mit so viel NaOH, gel. in wenig W., versetzt, als $PtCl_4$ verwendet worden war, die Fl. 12 Stdn. sich selbst überlassen, jetzt aber nicht filtriert, wie LOEW vorschlägt, sondern mit verd. HCl schwach angesäuert, 1—2 Stdn. stehen gelassen und dann erst filtriert, worauf das Prod. chlorfrei gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet wurde. Der Katalysator ist, wenn er nicht gebraucht wird, im gut geschlossenen Exsiccator über H_2SO_4 oder unter Ä. aufzubewahren. Es ist zu empfehlen, den Katalysator vor der erneuten Benutzung mehrere Stdn., noch besser 1—2 Tage ruhen zu lassen. Der Katalysator muß unbedingt halogenfrei sein. Zur Fixierung von $^1/_{10}$ Mol. H genügt 1 g Platinschwarz; beim Nachlassen der Aktivität gibt man eine Messerspitze voll frischen Katalysators hinzu. Zur Vornahme der Hydrierung bringt man eine Lsg. von $^1/_{10}$ Mol. der betreffenden Verb. in 100 ccm Ä. in eine zweifach tubulierte Flasche, deren unterer Tubus eine doppelt rechtwinklig gebogene Röhre trägt, und gibt dann (nicht umgekehrt!) den Katalysator hinzu. Hierbei entzündet sich bisweilen der Ä. an der Flaschenöffnung; durch Aufsetzen des Stopfens erstickt man die Flamme. Nunmehr wird durch den unteren Tubus unter gleichzeitigem Schütteln H eingeleitet. — Es folgt eine Beschreibung des H-Gasometers.



Dihydrobenzofulvanol, $C_{10}H_{12}O$ (I.), farblose, ziemlich bewegliche Fl., $Kp._{13}$ 134°, fixiert kein Brom mehr, geht beim Überleiten über Tonerde bei 250° (C. r. d. l'Acad. des sciences **160**. 500; C. **1915**. II. 407) in *Dihydrobenzofulven*, $C_{10}H_{10}$ (II.), farblose Fl. von starkem Geruch, $Kp._{17}$ 91—93°, polymerisiert sich weit weniger leicht als das Benzofulven, über. — *Methyldihydrobenzofulvanol*, $C_{11}H_{14}O$ (III.), Krystalle aus Lg., F. 45—46°, $Kp._{14}$ 134°. *Methyldihydrobenzofulven*, $C_{11}H_{12}$, ziemlich bewegliche Fl., von starkem Geruch, $Kp._{17}$ 103—105°. — *Äthyldihydrobenzofulvanol*, $C_{12}H_{16}O$, Nadeln aus Lg., F. 65—66°, $Kp._{18}$ 151°. *Äthyldihydrobenzofulven*, $C_{12}H_{14}$, farblose, bewegliche Fl., $Kp._{17}$ 113—115°. — *Dimethyldihydrobenzofulvanol*, $C_{12}H_{16}O$ (IV.), $Kp._{13}$ 133—135°, $Kp._{21}$ 145—147°, erstarrt bei —20° noch nicht. *Dimethyldihydrobenzofulven*, $C_{12}H_{14}$, farblose, ziemlich bewegliche Fl., $Kp._{17}$ 133—135°. — *Diäthyldihydrobenzofulvanol* spaltet bei der Dest. im Vakuum W. ab, so daß ein Gemisch dieses A. mit Diäthyldihydrobenzofulven erhalten wird. *Diäthyldihydrobenzofulven*, $C_{14}H_{18}$, farblose, ziemlich bewegliche Fl., $Kp._{15}$ 136—138°. — *Phenyldihydrobenzofulvanol*, $C_{16}H_{16}O$, weiße Nadeln aus Lg., F. 65°, $Kp._{13}$ 193—195°. — *p-Methoxyphenyldihydrobenzofulvanol*, $C_{17}H_{18}O_2$, farblose Nadeln aus Ä. + PAe., F. 84°. — *p-Methoxyphenyldihydrobenzofulven* $C_{17}H_{16}O$, durch Erhitzen der alkoh. Lsg. des vorhergehenden A. mit einigen ccm konz. HCl zum Sieden, farblose Blättchen

aus Holzgeist, F. 99—100°. — *Diphenyldihydrobenzofulvanol*, $C_{22}H_{20}O$, farblose, sich mit der Zeit gelblich färbende Prismen aus Ä., F. 90°. *Diphenyldihydrobenzofulven*, $C_{22}H_{18}$, erhalten wie der vorhergehende KW-stoff, farblose Nadeln aus Holzgeist, F. 92°, geht bei längerem Kochen mit alkoh. HCl in das *Diphenylisobenzofulvan* (V.), F. 115—116°, über.

Die *Dihydrobenzofulvene* liefern in Übereinstimmung mit ihrer Konstitution bei der Oxydation α-Indenon und das entsprechende Keton, bezw. den Aldehyd. Als geeignetes Oxydationsmittel erwies sich Ozon, welches das entsprechende Ozonid bildet, das bei der Behandlung mit W. in dem obigen Sinne zerfällt. App. und Arbeitsweise sind genau beschrieben. $KMnO_4$ wirkt zu energisch und oxydiert z. B. *Dimethyldihydrobenzofulven* zu Aceton und Phthalsäure. Der bei dem Ozonidverf. aus p-Methoxyphenyldihydrobenzofulven neben α-Indanon entstehende Anisaldehyd wird durch das bei der Hydrolyse des Ozonids freigemachte H_2O_2 sofort zu Anissäure weiter oxydiert.

Wahlweise Hydrierung der Benzofulvene. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **160**. 523; C. **1915**. II. 407.) Während nach der Theorie von Thiele die aliphatisch substituierten Benzofulvene, z. B. das Dimethylbenzofulven, durch Al-Amalgam nicht hydriert werden, addieren die durch aromatische Radikale substituierten Benzofulvene 2 Atome H unter B. von Isobenzofulvanen (γ-substituierten Indenen) (V.). — *α-Benzylinden* (*Phenylbenzofulvan*), $Kp._{18}$ 173—175°, liefert bei der Kondensation mit Benzaldehyd in Ggw. von methylalkoh. Kalilauge nach Thiele und Buhner das gleiche *γ-Benzylphenylbenzofulven* (*Benzylbenzalinden*) vom F. 137 bis 138°, wie das γ-Isomere. — *Bromwasserstoffester des Diphenylcarbinols*, erhalten durch Behandeln von Diphenylcarbinol mit sd. HBr vom Kp. 126° nach Norris, F. 45°, $Kp._{11}$ 172°, Ausbeute nahezu quantitativ. — *γ-Benzhydrylphenylbenzofulven*, $C_{39}H_{32}$ (VI.), aus Diphenylisobenzofulvan (γ-Benzhydrylinden), F. 115—116°, und Benzaldehyd in Ggw. von methylalkohol. Kalilauge, goldgelbe Nadeln aus A., F. 130°. Das gleiche Prod. entsteht auch aus Diphenylbenzofulvan (α-Benzhydrylinden).

Einw. von H auf die Benzofulvene in Ggw. von Platinschwarz. Die *Benzofulvene* gehen bei der Hydrierung in Ggw. von Platinschwarz in *Dihydrobenzofulvane* (VII.) über. — *Dimethyldihydrobenzofulvan* (*Dimethylindanylmethan*), $C_{12}H_{16}$, farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Fl., $Kp._{17}$ 98—100°. — *p-Methoxyphenyldihydrobenzofulvan* (*p-Methoxyphenylindanylmethan*), $C_{17}H_{18}O$, farblose Nadeln, F. 46—47°, $Kp._{10}$ 198—200°, entsteht auch bei der Reduktion des p-Methoxyphenyldihydrobenzofulvens. — *Diphenyldihydrobenzofulvan* (*Diphenylindanylmethan*), $C_{22}H_{20}$, farblose Blättchen aus Holzgeist, F. 85—86°.

II. Einw. von Brom. Die Brombest. in den Reaktionsprodd. wurde nach der Methode von Chabley durch Zers. mittels verflüssigten Ammoniakgases und Best. des gebildeten NH_4Br auf volumetrischem oder gravimetrischem Wege durchgeführt. — Einw. von Br auf die Benzofulvanole. Die *Benzofulvanole* absorbieren leicht 2 Atome Brom, jedoch sind die entstehenden Bromderivate nicht in reiner Form zu erhalten. Nur das Diphenylbenzofulvanol liefert in Chloroformlsg. bei 0° ein krystallinisches *Diphenyldibrombenzofulvanol*, $C_{22}H_{18}OBr_2$ (VIII.), farblose Prismen aus sd. Lg., F. 119°. Zugleich entsteht durch spontane Wasserabspaltung *Diphenyldibrombenzofulven*, $C_{22}H_{16}Br_2$, farblose Krystalle, F. 142°, l. in Bzl., Toluol, Holzgeist.

Einw. von Br auf die Fulvene, Benzofulvene und Dibenzofulvene. *p-Methoxyphenylbenzofulven* und *Diphenylbenzofulven* fixieren nur 2 Atome Br, wobei im Sinne der Thieleschen Theorie Verbb. von der durch die Formel IX. wiedergegebenen Konstitution entstehen. *p-Methoxyphenyldibrombenzofulven*, $C_{17}H_{14}OBr_2$,

gelbliche Prismen aus Ä. + PAe., F. 128—130° unter Zers. — *Diphenyldibrombenzofulven*, $C_{22}H_{16}Br_2$, (IX.), gelbliche Prismen, F. 96° unter Zers.

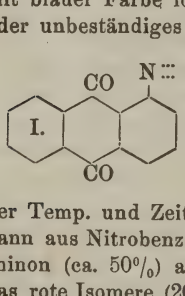
Einw. von Br auf die Benzofulvane und Isobenzofulvane. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **160**. 523; C. **1915**. II. 407.) Das *Diphenylbenzofulvan* (*α-Benzhydrylinden*), F. 160°, fixiert in Chloroformlsg. 2 Atome Br unter B. eines farblosen, krystallinischen Dibromids, F. 158° (Hg-Bad), 162° (bei langsamem Erhitzen) während das *Diphenylisobenzofulvan* (*γ-Benzhydrylinden*) unter Verlust von 2 Mol. HBr in *Diphenylbenzofulven* übergeht.

Einw. von Br auf die Dihydrobenzofulvene. *p-Methoxydihydrobenzofulven* fixiert quantitativ 2 Atome Br, doch verharzt das entstehende Dibromid sehr rasch, so daß seine Isolierung in krystallinischer Form nicht gelang. — Das *Diphenyldihydrobenzofulven* liefert dagegen ein Dibromid, $C_{22}H_{18}Br_2$ (X.), farblose, mit der Zeit gelb werdende Krystalle aus Lg., F. 115—117° unter Zers.

III. Erörterung der Theorie von der Schwingung der Indendoppelbindung. Die THIELEsche Theorie der schwingenden Indendoppelbindung wird vom Vf. erörtert und widerlegt. (Ann. Chim. [9.] **5**. 52—108. Jan.—Febr.) DÜSTERB.

L. Gattermann und **R. Ebert**, *Über Azido-, sowie stereoisomere Azo- und Hydrazoderivate des Anthrachinons.* Bei der Einw. von Hydroxylamin auf das Sulfat des 1-Diazoanthrachinons entsteht das von WACKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3923; C. **1903**. I. 88) beschriebene *1-Anthrachinonazohydroxylamid*, $C_{14}H_7O_2 \cdot N:N \cdot NH \cdot OH$. Dieses liefert bei der Einw. von Essigsäureanhydrid das *1-Anthrachinonazid* von SCHAARSCHMIDT (S. 486). Letzteres verliert beim Erhitzen 1 Mol. N und geht in die von SCHAARSCHMIDT als *Benzoylenanthranil* bezeichnete Verb. über. Bei letzterer Rk. ist das 1-Azoanthrachinon zu erwarten. Die Molekulargewichtsbestst. ergeben jedoch nur das halbe Molekulargewicht. Mit allem Vorbehalt wird daher neben den SCHAARSCHMIDTschen Formeln die eines „*Semiazoanthrachinons*" (I.) mit einwertigem Stickstoff an die Seite gestellt. Bindende Beweise hierfür können zurzeit nicht erbracht werden. Erhitzt man das „Semiazo" in geeigneter Weise, so polymerisiert es sich zu dem *1-Azoanthrachinon*, das sich in zwei stereoisomere Verbb., in eine gelbe und eine rote, zerlegen läßt. Die gelbe Form entsteht auch, wenn man Chlor in Ggw. von Alkali auf 1-Aminoanthrachinon einwirken läßt. Die beiden stereoisomeren Formen des Azoanthrachinons lassen sich zu „zwei" verschiedenen *Hydrazoanthrachinonen* reduzieren, von welchen sich das eine (aus gelbem Azo) in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, das andere (aus rotem Azo) mit blauer Farbe löst. Demnach würde hier bei einfacher N,N-Bindung ein Fall von Stereoisomerie bei dreiwertigem Stickstoff vorliegen.

1-Anthrachinonazohydroxylamid, $C_{14}H_9O_3N_3$. Aus 1-Anthrachinondiazosulfat mittels salzsauren Hydroxylamins in W. Hellrote Nadeln, die sich in Alkalien mit blauer Farbe lösen. Rote Blätter aus Pyridin (Doppelverb. mit 1 Mol. Pyridin oder unbeständiges Salz), $C_{14}H_9O_3N_3 + C_5H_5N$. — *1-Anthrachinonazid*, $C_{14}H_7O_2N_3$.



Aus dem Diazohydroxylamin in Pyridin mittels Essigsäureanhydrid. Hellgelbe Nadeln aus Methylalkohol. — *1-Semiazoanthrachinon* (I.). Beim Kochen des Azids mit Xylol. Rötlichgelbe Nadeln. — *1-Azoanthrachinon*, $C_{28}H_{14}O_4N_2$. Beim Erhitzen des trockenen Semiazoanthrachinons. Die Umwandlung erfolgt unter den verschiedensten Bedingungen der Temp. und Zeit. Das Reaktionsprod. wird zunächst mit Bzl. ausgezogen und dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Hierbei scheidet sich das gelbe Azoanthrachinon (ca. 50%) ab. Beim Hinzufügen von Ä. zu den Mutterlaugen erhält man das rote Isomere (20%). Die gelbe Modifikation löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die rote mit moosgrüner Farbe, die bei längerem Stehen in Gelb übergeht

(Umlagerung?). Bei der Reduktion der beiden Azoanthrachinone mit Hydrosulfit oder besser mit Phenylhydrazin entstehen zwei verschiedene *Hydrazoanthrachinone.* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2117—20. 23/9. [15/8.] Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab. naturw. Abt.) SCHMIDT.

A. W. van der Haar, *Beiträge zur Chemie der Saponine.* (*Polysciassaponine, krystallin. α-Hederin, Guajac- und Saponariasaponine, Senegin, Digitonin und Araliasaponine.*) Zusammenfassung von Ergebnissen, die meist schon in früheren Abhandlungen (Arch. der Pharm. **250**. 424; C. **1912**. II. 1283. — Arch. der Pharm. **251**. 217; C. **1913**. I. 1927) mitgeteilt wurden. Die B. terpenartiger, die Rk. mit Eg.-H_2SO_4 gebender Prodd. bei Dest. mit Zn-Staub ist jetzt auch bei krystallinischen Sapogeninen aus den Saponinen der Blätter von Aralia montana (Ostindien) nachgewiesen. [Die Bedeutung der Auffindung dieses Verhaltens verteidigt Vf. gegenüber Bemerkungen von KILIANI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 701; C. **1916**. I. 1148) unter Anerkennung, daß er dessen früheren Hinweis auf die Zugehörigkeit des Digitogenins zu den Terpenen [Arch. der Pharm. **231**. 450) übersehen hatte.] Nachzutragen ist noch:

Polysciassaponine. In den Blättern kommen d-Glucose und d-Fructose frei vor. Die zweite ließ sich wegen der zu geringen Menge nicht mit *Methylphenylhydrazin* nachweisen, dessen spezifische Einw. auf Ketosen im Sinne von NEUBERG gegenüber OFNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3362; C. **1904**. II. 1210) bestätigt wird, wohl aber nach der PINOFFschen Rk. mit α-Naphthol (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3308; C. **1905**. II. 1555) und der SELIWANOFFschen in der Modifikation von SCHOORL und VAN KALMTHOUT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 283; C. **1906**. I. 706). — Die Saponine, nach dem Verf. von BOORSMA dargestellt, gehören den Reihen $C_{22}H_{36}O_{10}$ und $C_{25}H_{42}O_{10}$(?) mit je 7 OH an. Kalischmelze ergab Ameisen-, Essig- und Buttersäure und eine krystallinische Substanz, F. 150—152°, die mit $FeCl_3$ schwachrote Färbung gibt. Das *Sapogenin* sublimiert bei 303° (60 mm), enthält weder CO_2H, noch OH oder OCH_3. Krystallographisch steht es dem α-Hederagenin, von dem Abbildungen gegeben werden, sehr nahe.

Efeuglucoside. Alle von früheren Forschern beschriebenen Glucoside waren Gemische. Das bis dahin höchstschmelzende von HOUDAS liefert bei mehrmaliger Krystallisation aus absol. A. unter Zusatz von PAe. das vom Vf. als einheitlich angesehene *α-Hederin.* Dieses ist unl. in W. und PAe., l. in A. und CH_4O, Pyridin, Eg. und Aceton, schwer in Ä., von schwach saurem Charakter. — Bei der Spaltung der Saponine entstehen nur *l-Arabinose* und *Rhamnose*, für deren Darst. die Efeublätter benutzt werden können. Die „*Hederose*" der früheren Untersucher ist identisch mit l-Arabinose. (Biochem. Zentralblatt **76**. 335—49. 30/9. [6/6.].) SPIEGEL.

Ch. Dhéré und **G. Vegezzi**, *Einfluß des Reduktionsgrades der Hämochromogene auf ihre Spektraleigenschaften.* (Forts. von S. 575.) Im weiteren Verlauf ihrer Unterss. stellten Vff. fest, daß sowohl das saure Hämochromogen (freies Hämochromogen oder Prohämochromogen) und das Alkalihämochromogen (Hämochromo-

	Röhre	α	β
Saures Hämochromogen	geschlossen	571,5—557,0	535,0—520,5
	offen	587,0—565,5	548,0—531,5
Hämochromogennatrium	geschlossen	572,2—557,0	535,0—519,7
	offen	595,5—587,0	573,5—546,0
Gewöhnliches Alkalihämochromogen (aus reinem Hämatin + Hydrazinhydrat)	geschlossen	576,2—561,0	542,0—524,7
	offen	565,5—544,0	529,5—510,5

gennatrium, erhalten aus reinem Hämatin unter Ausschluß irgend einer anderen Substanz, eine hydrierte N-Gruppe enthaltend), als auch das gewöhnliche Alkali hämochromogen, erhalten mit Hilfe von Hydrazinhydrat oder in Ggw. von Proteinen, in wss.-alkoh. Lsg. ganz verschiedene Absorptionsspektren zeigen, je nachdem, ob die Reduktion in zugeschmolzener oder offener Röhre erfolgt ist. Die Absorptionsbänder besitzen die in der Tabelle angegebene Lage.

Nach Ansicht der Vff. unterscheiden sich die in zugeschmolzenen Röhren erhaltenen Hämochromogene von den anderen nur dadurch, daß sie völlig reduzierte Prodd. vorstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 209—12. [21/8.*].) DÜSTERB

Enrique V. Zappi, *Über eine heterogene, Arsen im Kern enthaltende Kette das Methylarsepedin* (*Cyclopentamethylenmethylarsin*). (Forts. von S. 325.) In Anbetracht der nahen chemischen Beziehungen zwischen dem Methylpiperidin und Cyclopentamethylenmethylarsin schlägt Vf. vor, die Arsenanaloga des Piperidins als *Arsepedine*, diejenigen des Pyridins als *Arsedine* zu bezeichnen, wenngleich Glieder der letzteren Klasse noch nicht bekannt sind. — Einw. des Dichlormethylarsins auf das Mg-Derivat des 1,5-Dichlorpentans. Unter lebhafter Rk. bildet sich ein weißer Nd., wahrscheinlich eine Additionsverb. des Methylarsepedins, welche erst bei der Behandlung mit W. letzteres in Freiheit setzt, unter gleichzeitiger Entw. von H, Methan, einem brennbaren, ammoniakalische Silberlsg. reduzierenden Gas und vermutlich auch Methylarsin. Ein Teil des Methylarsepedins befindet sich nach der Rk. in der äth. Lsg. Neben Methylarsepedin entstehen fl., bei der Dest. sich unter Abscheidung von As zers. Kondensationsprodd. — Die beste Ausbeute an *As-Methylarsepedin*, $C_6H_{13}As$, wird erhalten, wenn man aus 40,46 g 1,5-Dichlorpentan, 300 ccm Ä., 3 Tropfen CH_3J und 13,95 g Mg die Mg-Verb. des Diehlorpentans herstellt, in diese vorsichtig 43,86 g Dichlormethylarsin einträgt und das Ganze unter Rückfluß 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Alle Arbeiten sind möglichst unter Ausschluß des Luftsauerstoffs durchzuführen. Man zers. hierauf das Reaktionsprod. in der Kälte durch 200 ccm verd. HCl, macht mit 50%ig. Natronlauge stark alkal. und destilliert 500 ccm des wss. Ä. im H-Strom ab. Man zieht die wss. Schicht ab, schüttelt sie mit PAe. aus, vereinigt diesen PAe. mit der äth. Schicht, trocknet die Fl. über $CaCl_2$, destilliert den Ä. ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum in einer CO_2-Atmosphäre. Ausbeute 36,6% = 16,5 g. Farblose, stark lichtbrechende Fl. von kräftigem Senfölgeruch, $D.^{18}$ 1,218, $Kp._{760}$ 156°, $Kp._{36}$ 76°, $Kp._{20-22}$ 65°, l. in A., Ä., PAe., Bzl., CCl_4, unl. in W. und HCl, flüchtig mit Wasserdämpfen. Mol.-Gew. durch DD. 155,47, auf kryoskopischem Wege 158,3, ber. 160,06. Zers. sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr unter Entw. von KW-stoffen und Abscheidung eines Arsenspiegels, desgl. beim Erhitzen mit CaO, wobei außerdem Kohlenstoff abgeschieden wird. Der Luftsauerstoff wird vom Methylarsepedin sofort unter B. von Krystallen des Arsenoxyds fixiert, ammoniakalische Silberlsg. und alkal. $KMnO_4$-Lsg. werden schwach reduziert. Unterphosphorige S. in salzsaurer Lsg. (BOUGAULTsches Reagens) ist ohne Wrkg. Durch 5stündiges Erhitzen mit HJ u. P im Rohr auf 230° wird die Verb. unter B. von H_3As, AsJ_3 und einer brennbaren Fl., wahrscheinlich C_6H_{12}, zers. Konz. HNO_3 löst die Verb. in der Kälte unter Wärmeentw. und B. nitroser Dämpfe; eine vollständige Oxydation des As erfolgt aber erst bei 8stündigem Erhitzen mit HNO_3, D. 1,42, im Rohr auf 250—280°. Das Methylarsepedin verbindet sich mit Cl, Br, J u. CH_3J, es bildet ein Chlorplatinat u. ein Pikrat, reagiert aber nicht mit Benzoylchlorid.

Dichlor-As-methylarsepedin, $C_6H_{13}Cl_2As$, durch Einleiten von Chlor in eine wss. Suspension des As-Methylarsepedins, zähe, sehr hygroskopische M., zers. sich beim Erhitzen in CH_3Cl, Dichlorpentan etc., reagiert direkt mit $AgNO_3$. Ist wahrschein-

ich mit dem Chlorid $C_5H_{10}ClAs$ gemischt. — *Dibrom-As-methylarsepedin*, $C_6H_{13}Br_2As = CH_3 \cdot \overline{As(Br_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2}$, aus As-Methylarsepedin und Brom in CCl_4-Lsg. oder Bromwasser, sehr hygroskopische Krystalle, reagieren direkt mit $AgNO_3$, zers. sich im Vakuum und beim Erhitzen in CH_3Br und *Brom-l-arsepedin*, $C_5H_{10}BrAs = \overline{AsBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2}$, rötliches Öl, reagiert gleichfalls mit $AgNO_3$. — *Dijod-As-methylarsepedin*, $C_6H_{13}J_2As = CH_3 \cdot \overline{As(J_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2}$, aus As-Methylarsepedin und Jod in PAe.-Lsg., ockergelbes, geruchloses Pulver, F. etwa 120° unter Zers., l. in W. mit gelber Farbe, reagiert mit $AgNO_3$ unter gleichzeitiger Abspaltung von CH_3J, die gering wird, wenn die Konzentration der $AgNO_3$-Lsg. eine geringe ist.

As-Methylarsepedinoxyd, $C_6H_{13}OAs$, weiße, angenehm aromatisch riechende Nadeln, F. etwa 150° unter Zers., unl. in W., l. in Alkalien, besonders in NH_3. — $(C_6H_{13}As \cdot HCl)_2PtCl_4$, blaßgelbes Pulver, F. 163°, wl. in W., l. in A., zers. sich oberhalb seines F. unter Entw. arsenhaltiger, ammoniakalische Silberlsg. reduzierender Gase. — *As-Methylarsepedinjodmethylat*, $C_7H_{16}JAs$, farblose Rhomboeder, scheint sich bereits zwischen 140 u. 160° zu zers., schm. bei 200° unter völliger Zers., Geschmack bitter, Mol.-Gew. auf kryoskopischem Wege in wss. Lsg. 150,6, ber. 302. Beständig gegen das BOUGAULTsche Reagens und H_2S. Wird durch HJ u. P zu H_3As u. C_6H_{12} reduziert. Spaltet bei der Behandlung mit HNO_3 Jod ab, welches beim Erwärmen in Lsg. geht. Wird erst durch 8stündiges Erhitzen mit HNO_3, D. 1,42 im Rohr auf 250—280° völlig oxydiert. Reagiert direkt mit $AgNO_3$. Gibt mit MAYERS Reagens einen gelblichweißen, mit BOUCHARDATschem Reagens einen braunen, mit SONNENSCHEINschem Reagens einen gelblichen, in Grün übergehenden, mit Pikrinsäure einen gelben Nd., mit $AuCl_3$ eine Fällung von Jod. Zers. sich beim Erhitzen mit PCl_5 in JCl_5, As_2O_5 und 1,5-Dichlorpentan. Ist nach C. DAMEL ziemlich ungiftig und steigert in wiederholten kleinen Dosen lediglich das Körpergewicht. — *As-Methylarsepedinmethylhydrat*, $C_7H_{17}OAs = (CH_3)_2(OH)\overline{As \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2}$, sehr hygroskopische, stark alkal. reagierende M., die im Vakuum über P_2O_5 und beim Erhitzen W. abspaltet und wahrscheinlich in die Verb. $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot As(CH_3)_2$ übergeht und mit dem BOUGAULTschen Reagens in der Hitze Senfölgeruch entwickelt. — As-Dimethylarsepedinpikrat, aus dem Jodmethylat und Pikrinsäure in wss. Lsg., gelbe Nadeln, F. 258°, wl. in W. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 290—300. Aug. [10/4.] Buenos-Aires. Chem. Inst. d. Hygien. Landesdep.) DÜSTERBEHN.

G. Korschun, *Über die Kinetik der Verseifung der Pyrrolderivate.* In Anbetracht des Einflusses, welchen Natur u. Stellung der verschiedenen Substituenten der Pyrrolcarbonsäureester auf den Verlauf der Verseifung derselben ausüben, hat Vf. die Verseifungsgeschwindigkeit einer Reihe von Pyrrolcarbonsäureestern bestimmt. Wenn die vom Vf. vertretene Ansicht, daß der Einfluß der verschiedenen Substituenten durch eine verschiedene Verteilung der Restvalenzen im Pyrrolkern seine Erklärung finden dürfte, richtig ist, so muß dieser Einfluß sich auch auf die anderen Eigenschaften der Pyrrolcarbonsäureester, z. B. auf die spektroskopischen, refraktometrischen und calorimetrischen Eigenschaften erstrecken. Über Beststt. dieser Art wird Vf. später berichten. — Die Verseifungsgeschwindigkeit wurde bei 98,3—98,7° und bei 50° in folgender Weise bestimmt. Bei den Beststt. der ersteren Art wurde eine abgewogene Menge des Esters in ein Reagensrohr gebracht, darauf die berechnete Menge Alkalilauge zugesetzt, die an der Glaswandung haftende Substanz durch eine bekannte Menge A. herabgespült, das Rohr sodann zugeschmolzen u. im Thermostaten geschüttelt, bis der Ester völlig in Lsg. ge-

gangen war, ev. bis zum Ende des Vers., wenn sich im Verlaufe desselben ein Ni des Alkalisalzes der freien S. oder des sauren Esters bildete. Nach Beendigun des Vers. wurde rasch abgekühlt, die Röhre geöffnet, der Inhalt mit A. u. W herausgespült u. das überschüssige Alkali zurücktitriert. Bei den Bestst. bei 50 wurde die Füllung der Röhre mit der Vorsicht durchgeführt, daß an der Glas wandung keine Substanz hängen blieb, so daß ein Abspülen derselben mit A. un nötig wurde. In den verschiedenen Versuchsreihen wurde 1 Mol. Ester mi 1—4 Mol., in den meisten Fällen 1 Mol. eines Monocarbonsäureesters mit 2 Mol. 1 Mol. eines Dicarbonsäureesters mit 4 Mol. Alkali behandelt, obgleich sich späte herausstellte, daß die ursprüngliche Ansicht, wonach beide Carboxäthylgruppe der Dicarbonsäureester gleichzeitig mit nahezu derselben Geschwindigkeit verseif würden, irrig war. Zur Herst. der relativ konz. Alkalilsg. wurde 90%iger A. ver wendet. Die vom Vf. gewählte Arbeitsweise gestattet nur eine annähernde Best der Molekularkonzentration der reagierenden Substanzen.

Es wurden folgende Verseifungsgeschwindigkeitskonstanten *K.* gefunden *2,5-Dimethylpyrrol-3-carbonsäureäthylester* (I.), *K.* bei 50° $27 \cdot 10^{-5}$ und $29 \cdot 10^{-5}$, be 98,3—98,2° $19 \cdot 10^{-3}$ und $20 \cdot 10^{-3}$. — *1,2,5-Trimethylpyrrol-3-carbonsäureäthyleste* (II.), *K.* bei 50° zwischen $44 \cdot 10^{-5}$ und $47 \cdot 10^{-5}$. — *1-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3-carbonsäureäthylester* (III.), *K.* bei 50° zwischen $38 \cdot 10^{-5}$ und $42 \cdot 10^{-5}$. — *1-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol-3-carbonsäureäthylester* (IV.), *K.* bei 50° zwischen $87 \cdot 10^{-5}$ und $91 \cdot 10^{-5}$. — *1-Ureido-2,5-dimethylpyrrol-3-carbonsäureäthylester* (V.), *K.* bei 50° zwischen $22 \cdot 10^{-5}$ und $33 \cdot 10^{-5}$, bei 98,3—98,7° $< 10 \cdot 10^{-3}$. — *1,2,4,5-Tetramethyl-pyrrol-3-carbonsäureäthylester* (VI.), *K.* bei 50° zwischen $3{,}8 \cdot 10^{-5}$ und $4{,}8 \cdot 10^{-5}$. — *1-Amino-2,4,5-trimethylpyrrol-3-carbonsäureäthylester* (VII.), *K.* bei 50° $5{,}1 \cdot 10^{-5}$. — *1-Ureido-2,4,5-trimethylpyrrol-3-carbonsäureäthylester* (VIII.), *K.* bei 50° $< 21 \cdot 10^{-5}$, bei 98,3—98,7° $< 5 \cdot 10^{-3}$. — *1-Ureido-2-methyl-5-phenylpyrrol-3-carbonsäureäthylester* (IX.), *K.* bei 50° zwischen $18 \cdot 10^{-5}$ und $45 \cdot 10^{-5}$. — *2,4-Dimethyl-5-acetylpyrrol-3-carbonsäureäthylester* (X.), *K.* bei 50° $26 \cdot 10^{-5}$. — *2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol-5-carbonsäureäthylester* (XI.), *K.* bei 50° zwischen $550 \cdot 10^{-5}$ und $600 \cdot 10^{-5}$.

I. $C_9H_{13}O_2N = COOC_2H_5 \cdot C : C(CH_3) \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH$

II. $C_{10}H_{15}O_2N = COOC_2H_5 \cdot C : C(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH$

III. $C_9H_{14}O_2N_2 = COOC_2H_5 \cdot C : C(CH_3) \cdot N(NH_2) \cdot C(CH_3) : CH$

IV. $C_{15}H_{17}O_2N = COOC_2H_5 \cdot C : C(CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot C(CH_3) : CH$

V. $C_{10}H_{15}O_3N_3 = COOC_2H_5 \cdot C : C(CH_3) \cdot N(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3) : CH$

VI. $C_{11}H_{17}O_2N = COOC_2H_5 \cdot C : C(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3) : C \cdot CH_3$

VII. $C_{10}H_{16}O_2N_2 = COOC_2H_5 \cdot C : C(CH_3) \cdot N(NH_2) \cdot C(CH_3) : C \cdot CH_3$

VIII. $C_{11}H_{17}O_3N_3 = COOC_2H_5 \cdot C : C(CH_3) \cdot N(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3) : C \cdot CH_3$

IX. $C_{15}H_{17}O_3N_3 = COOC_2H_5 \cdot C : C(CH_3) \cdot N(NH \cdot CO \cdot NH_2)C \cdot C(C_6H_5) : CH$

X. $C_{11}H_{15}O_3N = COOC_2H_5 \cdot C : C(CH_3) \cdot NH \cdot C(COCH_3) : C \cdot CH_3$

XI. $C_{11}H_{15}O_3N = COOC_2H_5 \cdot C : C(CH_3) \cdot C(COCH_3) : C(CH_3) \cdot NH$

XII. $C_{12}H_{17}O_4N = COOC_2H_5 \cdot C : C(CH_3) \cdot NH \cdot C(CH_3) : C \cdot COOC_2H_5$

XIII. $C_{13}H_{19}O_4N = COOC_2H_5 \cdot C : C(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3) : C \cdot COOC_2H_5$

XIV. $C_{12}H_{18}O_4N_2 = COOC_2H_5 \cdot C : C(CH_3) \cdot N(NH_2) \cdot C(CH_3) : C \cdot COOC_2H_5$

XV. $C_{13}H_{19}O_5N_3 = COOC_2H_5 \cdot C : C(CH_3) \cdot N(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3) : C \cdot COOC_2H_5$

XVI. $C_{18}H_{21}O_4N$ = $COOC_2H_5 \cdot C : C(CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot C(CH_3) : C \cdot COOC_2H_5$

XVII. $C_{22}H_{21}O_4N$ = $COOC_2H_5 \cdot C : C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C(C_6H_5) : C \cdot COOC_2H_5$

XVIII. $C_{12}H_{17}O_4N$ = $COOC_2H_5 \cdot C : C(CH_3) \cdot NH \cdot C(COOC_2H_5) : C \cdot CH_3$

XIX. $C_{10}H_{13}O_4N$ = $COOH \cdot C : C(CH_3) \cdot NH \cdot C(CH_3) : C \cdot COOC_2H_5$

XX. $C_{11}H_{15}O_4N$ = $COOH \cdot C : C(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3) : C \cdot COOC_2H_5$

XXI. $C_{10}H_{14}O_4N_2$ = $COOH \cdot C : C(CH_3) \cdot N(NH_2) \cdot C(CH_3) : C \cdot COOC_2H_5$

XXII. $C_{11}H_{15}O_5N_3$ = $COOH \cdot C : C(CH_3) \cdot N(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3) : C \cdot COOC_2H_5$

XXIII. $C_{20}H_{17}O_4N$ = $COOH \cdot C : C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C(C_6H_5) : C \cdot COOC_2H_5$

XXIV. $C_{10}H_{13}O_4N$ = $COOC_2H_5 \cdot C : C(CH_3) \cdot NH \cdot C(COOH) : C \cdot CH_3$

2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäurediäthylester (XII.), *K.* bei 50° zwischen $30 \cdot 10^{-5}$ und $480 \cdot 10^{-5}$, bei 98,3—98,8° $1300 \cdot 10^{-3}$. — *1,2,5-Trimethylpyrrol-3,4-icarbonsäurediäthylester* (XIII.), *K.* bei 50° zwischen $820 \cdot 10^{-5}$ und $890 \cdot 10^{-5}$, $90 \cdot 10^{-5}$, zwischen $680 \cdot 10^{-5}$ und $710 \cdot 10^{-5}$. — *1-Amino-2,5-dimethylpyrrol-,4-dicarbonsäurediäthylester* (XIV.), *K.* bei 50° zwischen $730 \cdot 10^{-5}$ und $760 \cdot 10^{-5}$. *1-Ureido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäurediäthylester* (XV.), *K.* bei 50° zwischen $30 \cdot 10^{-5}$ und $170 \cdot 10^{-5}$, bei 98,3—98,7° zwischen $31 \cdot 10^{-3}$ und $135 \cdot 10^{-3}$, näher em ersteren Wert, $< 200 \cdot 10^{-3}$. — *1-Phenyl-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure-iäthylester* (XVI.), *K.* bei 50° $2000 \cdot 10^{-5}$. — *2,5-Diphenylpyrrol-3,4-dicarbonsäure-iäthylester* (XVII.), *K.* bei 50° $80 \cdot 10^{-5}$. — *2,4-Dimethylpyrrol-3,5-dicarbonsäurediäthylester* (XVIII.), *K.* bei 50° zwischen $620 \cdot 10^{-5}$ u. $680 \cdot 10^{-5}$, zwischen $810 \cdot 10^{-5}$ nd $830 \cdot 10^{-5}$.

2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure-4-äthylester (XIX.), *K.* bei 50° $110 \cdot 10^{-6}$, ei 98,3—98,7° $16 \cdot 10^{-3}$, $15 \cdot 10^{-3}$, $14 \cdot 10^{-3}$. — *1,2,5-Trimethylpyrrol-3,4-dicarbonäure-4-äthylester* (XX.), *K.* bei 50° $17 \cdot 10^{-6}$, bei 98,3—98,7° $< 14 \cdot 10^{-3}$. — *1-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure-4-äthylester* (XXI.), *K.* bei 50° $5 \cdot 10^{-6}$, bei 3,3—98,7° $< 14 \cdot 10^{-3}$. — *1-Ureido-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure-4-äthylester* XXII.), *K.* bei 50° $30 \cdot 10^{-6}$, bei 98,3—98,7° $2 \cdot 10^{-3}$, $2{,}5 \cdot 10^{-3}$. — *2,5-Diphenylyrrol-3,4-dicarbonsäure-4-äthylester* (XXIII.), *K.* bei 50° $160 \cdot 10^{-6}$. — *2,4-Dimethylyrrol-3,5-dicarbonsäure-3-äthylester* (XXIV.), *K.* bei 50° $191 \cdot 10^{-6}$, $324 \cdot 10^{-6}$, bei 3,3—98,7° $15 \cdot 10^{-3}$.

Geht man vom 2,5-Dimethylpyrrol-3-monocarbonsäureester aus, so beobachtet an, daß 1. die Substitution des am N haftenden H durch CH_3 eine beträchtliche, twa 63—74%, 2. diejenige durch NH_2 eine 40—55%, 3. diejenige durch C_6H_5 ne 222—237% betragende Steigerung der Verseifungsgeschwindigkeit bewirkt. erner ersieht man: 4. Die Substitution eines im Kern in 4-Stellung befindlichen im 1,2,5-Trimethylpyrrol-3-monocarbonsäureester durch CH_3 ruft eine erhebliche erminderung der Verseifungsgeschwindigkeit hervor. 5. Das gleiche ist in etwas chwächerem Maße der Fall bei der Einführung einer CH_3-Gruppe in den Kern es 1-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3-monocarbonsäureesters. 6. Der 2,4-Dimethyl-3-acelpyrrol-3-monocarbonsäureester ist schwieriger zu verseifen als der 2,4-Dimethylyrrol-5-monocarbonsäureester. Unter Berücksichtigung der Punkte 4 und 5 kann efolgert werden, daß die Pyrrolderivate schwierig zu verseifen sind, wenn ihre arboxäthylgruppe zwischen zwei Seitenketten liegt. 7. Unter sonst gleichen Beingungen (Abwesenheit der zwei Seitenketten in o-Stellung) ist die Carboxäthylruppe eines Pyrrolcarbonsäureesters leichter zu verseifen, wenn sie sich in α-, als enn sie sich in β-Stellung befindet. 8. Die Verseifungsgeschwindigkeit des

1,2,4,5-Tetramethylpyrrol-3-monocarbonsäureesters wird durch den Ersatz der in 5-Stellung befindlichen CH_3-Gruppe durch eine $CO \cdot CH_3$-Gruppe erheblich gesteigert.

9. Unter annähernd gleichen Bedingungen werden die in α-Stellung befindlichen Estergruppen der Pyrrolmono- und -dicarbonsäureester mit fast der gleichen Geschwindigkeit verseift. Nimmt man an, daß Ungleichheit in der mol. Konzentration der Pyrrolmono- und -dicarbonsäureester eine Erhöhung der Verseifungskonstanten der Pyrroldicarbonsäureester, z. B. um 50%, zur Folge hat, so sieht man, daß 10. eine der Carboxäthylgruppen der Pyrrol-3,4-dicarbonsäureester leichter verseift wird, als die betreffende Estergruppe der Pyrrolmonocarbonsäureester. 11. Die zweite Estergruppe der 3,4-Dicarbonsäuren wird weit schwieriger verseift als die erste Estergruppe dieser SS. und zugleich bedeutend schwerer als die gleiche Estergruppe der Monocarbonsäuren. 12. Wird der am N haftende H des 2,5-Dimethylpyrrol-2,4-dicarbonsäureesters durch C_6H_5, CH_3 oder NH_2 ersetzt, so tritt eine Steigerung der Verseifungsgeschwindigkeit ein, die sehr beträchtlich bei der C_6H_5-, weniger groß bei der CH_3- und am geringsten bei der NH_2-Gruppe ist. 13. Der Ersatz der beiden Methylgruppen im 2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester durch C_6H_5 ruft eine erhebliche Verminderung der Verseifungsgeschwindigkeit hervor. 14. Die Substitution des am N haftenden H im 2,5-Dimethyl-3,4-dicarbonsäureester durch $NH \cdot CO \cdot NH_2$ bewirkt eine Verringerung der Verseifungsgeschwindigkeit. 15. Die im 2,4-Dimethylpyrrol-3,5-dicarbonsäureester in α-Stellung befindliche Carboxäthylgruppe wird mit nahezu derselben Geschwindigkeit verseift, wie die erste Estergruppe des 1,2,5-Trimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureesters, d. h. bedeutend leichter als die erste Estergruppe des 2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureesters.

16. Die Meinung Knorrs, daß der 1,2,5-Trimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester im Verhältnis zum 2,6-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester leicht verseifbar sei, ist unzutreffend, denn 17. der Ersatz des am N haftenden H des 2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureesters durch CH_3 erschwert die Verseifung der zweiten Carboxäthylgruppe, obgleich er die Verseifung der ersten Estergruppe erleichtert. 18. Die Substitution des am N haftenden H des 2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureesters durch NH_2 erschwert die Verseifung noch mehr als die Substitution durch CH_3. 19. Der Ersatz der beiden Methylgruppen des 2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureesters durch C_6H_5 erleichtert die Verseifung des zweiten Carboxäthyls. 20. Die in 3-Stellung befindliche Carboxäthylgruppe des 2,4-Dimethylpyrrol-3,5-dicarbonsäureesters ist etwas leichter verseifbar als die zweite Estergruppe im 2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester. 21. Der Ersatz des am N haftenden H des 2,5-Dimethylpyrrol-3-carbonsäureesters durch die Ureidogruppe ruft eine beträchtliche Verringerung der Verseifungsgeschwindigkeit hervor. 22. Das unter 21. Gesagte gilt auch für den 2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester.

Die obigen Sätze finden nach Ansicht des Vfs. im allgemeinen ihre Erklärung in den Lehren von Ciamician (Gazz. chim. ital. **23**. II. 420; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 1711; Gazz. chim. ital. **35**. II. 384; C. **93**. II. 425; **1905**. II. 1797). Die sauren Eigenschaften mehrerer Pyrrolderivate lassen ferner die Annahme einer positiven oder negativen Katalyse während ihrer Verseifung zu, eine Annahme, mit welcher sich G. Orlow bei der Berechnung der Resultate der vorliegenden Arbeit beschäftigt hat.

Die stereochemischen Beziehungen der verschiedenen Gruppen in bezug auf ihren Einfluß auf den Verlauf der Verseifung der Pyrrolderivate besitzen ebenfalls gewisses Interesse. Zur Klärung dieser Frage bedarf es noch der Darst. einiger Pyrrolderivate. Vorerst hat Vf. die Verseifungsgeschwindigkeit des *α,α-Dimethylfuran-β,β-dicarbonsäureesters* studiert und gefunden, daß der Wert der Verseifungskonstante der letzteren Verb. nicht von gleicher Art wie diejenige der 2,5-Dimethyl-

)yrrol-3,4-dicarbonsäureester ist. Die Stereochemie scheint aber in der Verseifung ler Pyrrolderivate nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 164—91. Juni. 15/2.) DÜSTERBEHN.

G. Korschun und **A. Gounder**, *Verseifung der Pyrrolcarbonsäureester bei der Temperatur von 50°*. (Vgl. vorst. Ref.) Die vorliegende Abhandlung enthält eine ausführliche Beschreibung der Verss. und eine Erörterung der erhaltenen Werte. Abgehandelt werden die folgenden Verbb.: *2,5-Dimethyl-, 1,2,5-Trimethyl-, 1-Amino-2,5-dimethyl-, 1-Phenyl-2,5-dimethyl-, 1-Ureido-2,5-dimethyl-, 1,2,4,5-Tetramethyl-, 1-Amino-2,4,5-trimethyl-, 1-Ureido-2,4,5-trimethyl-, 1-Ureido-2-methyl-5-phenyl-, 2,4-Dimethyl-5-acetylpyrrol-3-monocarbonsäureester, 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol-5-monocarbonsäureester*. Die Ergebnisse dieser Verss. sind bereits im vorst. Ref. mitgeteilt und besprochen worden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 221—42. Juli. [15/2.].) DÜSTERBEHN.

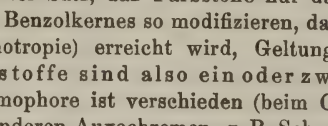
M. Claasz, *Über das Indigochromophor*. In der Abhandlung wird der Beweis unternommen, daß auch im Indigo außer der chromogenen Gruppe C:C noch andere Chromophore im Molekül vorhanden sein müssen, und dargelegt, daß der Farbstoffcharakter durch Auftreten chinoider Bindungen, die durch Zusammenwirken von Auxochromen entstehen, mitbedingt wird. Für den Thionylindigo (Claasz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1015; C. **1912**. I. 1836) und ableitend für das Indigoblau nimmt Vf. an, daß die elektropositive Imidgruppe durch die orthoständige elektronegative CO- oder SO-Gruppe abgesättigt wird. Die Farbstoffe werden demnach als *innere Ammoniumsalze* der Konstitution I. und II. aufgefaßt.

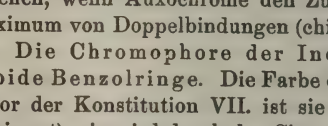
Zur Beweisführung ging Vf. von folgender Überlegung aus. Wenn es gelang, das angebliche Chromophor CO·C:C·CO in die Atomgruppe SO_2·C:C·CO umzuwandeln, so war das Wesen der Konjugation gestört, und damit mußte die chromophore Eigenschaft verschwinden (vgl. Formel III.). Gelang vollends die Aufhebung der Doppelbindung C:C durch Anlagerung von Elementen oder Radikalen, so mußte auch die Eigenfarbe verschwinden (IV.). Bei Richtigkeit der neuen Theorie konnten dagegen, falls in dem neuen Indigo das Absättigungsvermögen in einer Molekülhälfte nicht durch irgendwelche Einflüsse gestört wird, in beiden Fällen Farbstoffe entstehen. Das *Indigoid III.* wurde durch Kupplung von Isatinchlorid mit Sulfurylindoxyl gewonnen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 614; C. **1916**. I. 746); es liefert beim Behandeln mit Alkali das Salz der Formel V. Dieses Salz ist ein blauer Farbstoff, in Farbton und in Farbstärke dem Indigo kaum nachstehend; es enthält weder die konjugierte Atomgruppe CO·C:C·CO, noch das Chromogen C:C. Da jede Tautomerie, die eine chinoide Bindung in anderem Sinne erklären könnte, ausgeschlossen ist, so hätte die Verb. farblos sein müssen. Zur Erklärung des Farbstoffcharakters bleibt nur die Annahme einer Brückenbindung in dem vorher entwickelten Sinne übrig, wodurch der Beweis für die Theorie erbracht ist.

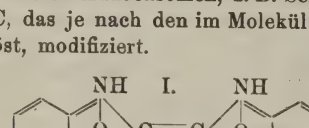
Beim Verküpen des Indigos III. mit Hydrosulfit entsteht die Leukoverb. VI., die an der Luft sich zum blauen Farbstoff oxydiert. Das Indigoid III. selbst ist dagegen kein Farbstoff; es ist eine gelbstichigrot gefärbte Verb., die ihre Eigenfarbe dem Chromogen C:C verdankt. Das Indigoid zeigt also, daß innere Salzbildung zwischen den orthoständigen NH- und CO-Gruppen nicht immer zu erfolgen braucht Dieses wird dadurch erklärt, daß durch den *Eintritt gewisser Substituenten oder Gruppen in das Molekül* auf die an sich schwach, aber entgegengesetzt geladenen Gruppen ein bestimmter Einfluß ausgeübt werden kann, und zwar können elektronegative Elemente oder Gruppen die Absättigung verhindern, elektropositive eine solche begünstigen. Der *Einfluß im Substituenten* ist leicht nachweisbar an einer Zahl von Derivaten, die aus dem Dehydroindigo durch Anlagerung von Benzoe-

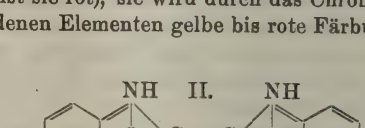
säure, Essigsäure, Methylalkohol und Natriumbisulfit hervorgegangen sind, wobei der Wasserstoff den Stickstoff, der negative Rest den Kohlenstoff aufsucht; alle diese Verbb. sind schwach gelb gefärbt, ohne jeden Farbstoffcharakter. Noch deutlicher zeigt sich dieser Einfluß bei den N-substituierten Indigotinen. Während durch *Acetylierung* der Indigo seine Farbstoffnatur vollkommen verliert, bilden die *N-methylierten Indigotine* Verbb. mit starkem Färbevermögen. Auch die Tatsache, daß sich der fertige Indigo nicht alkylieren läßt, findet ihre Lösung in der Ammoniumformel. Aus allem kann geschlossen werden, daß auch im Indigoid III. die Brückenbildung durch den Einfluß der sauren SO_2-Gruppe verhindert wird.

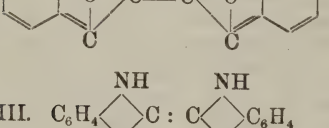
Die angeführten Beweise führen zum endgültigen Verlassen der alten Theorie von dem Chromophor CO·C:C·CO. Auch für die *Farbstoffe der Indigoklasse* wird der Satz, daß Farbstoffe nur dann entstehen, wenn Auxochrome den Zustand eines Benzolkernes so modifizieren, daß ein Maximum von Doppelbindungen (chinoide Desmotropie) erreicht wird, Geltung haben. Die Chromophore der Indigofarbstoffe sind also ein oder zwei chinoide Benzolringe. Die Farbe dieser Chromophore ist verschieden (beim Chromophor der Konstitution VII. ist sie blau, bei anderen Auxochromen, z. B. Schwefel, ist sie rot), sie wird durch das Chromogen C=C, das je nach den im Molekül vorhandenen Elementen gelbe bis rote Färbungen auslöst, modifiziert.

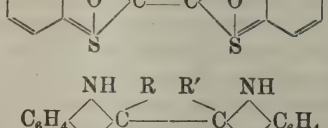


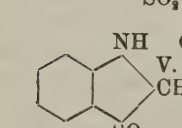


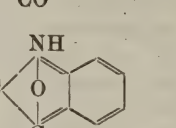


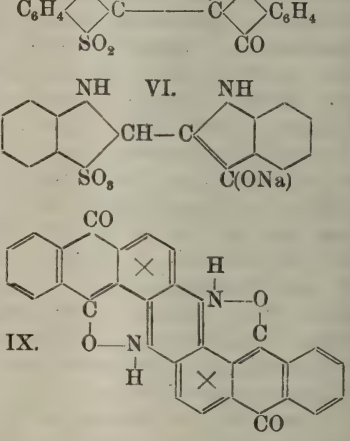










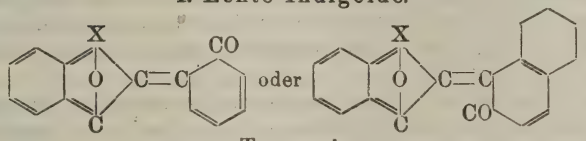


Die *Chromophorbildung* ist nicht allein auf das Auxochrom NH angewiesen; auch andere Auxochrome, sofern sie elektropositiv sind, können mit dem Carbonyl Brückenbildung eingehen. Das Chromophor der Konstitution VIII. ist ein dem Ammoniumsalz ähnliches Sulfoniumsalz, das nach den Erfahrungen rote Farbe erteilt. (In einer Fußnote wird auf die Beispiele des 2,2′-Diphenylthioindigoweiß [Kalb, Bayer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3879; C. **1914**. I. 149] und des α-p-Nitrophenyl-β-oxythionaphthens [Apitzsch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3091; C. **1913**. II. 1985] hingewiesen, welche zeigen, daß auch dieses chinoide Chromophor durch gewisse konstitutionelle Einflüsse unter Loslösung der Brückenbindung benzoid

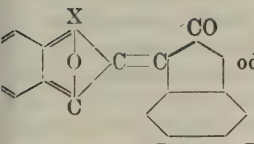
erden kann.) Überall dagegen, wo Brückenbindung aufgehoben oder verhindert ird, entstehen Körper mit einer nur auf dem Chromogen C=C allein beruhenden igenfarbe. Solche Substanzen sind, selbst wenn sie die konjugierte Doppelbindung O·C=C·CO besitzen oder sogenannte „Zweikernchinone" sind, selbst bei Anesenheit auxochromer Gruppen keine Farbstoffe, was sie nach der alten Theorie in müßten. Dies wird bewiesen am Oxindigo (FRIES, HASSELBACH; STÖRMER, RACHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 124. 315; C. **1911**. I. 655. 889), am Carbdigo (GABRIEL, COLMAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 996; C. **1900**. I. 1021) und n Pseudoindigotin (WAHL und BAGARD, Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 1039; . **1909**. I. 1576).

Bei Feststellung des *Zusammenhanges von Konstitution und Farbstoffcharakter* nd die wirklichen Indigoide, d. h. solche, die das *chinoide Indogen* der Konitution VII. oder VIII. enthalten, von den Pseudoindigoiden, die es nicht aufeisen, zu trennen. Unter den echten Indigoiden ist zwischen geschlossenen ypus A und B) und offenen (Typus C) zu unterscheiden, je nachdem die andere olekülhälfte cyclisch oder offen ist; die ersten sind außerdem in solche zu gliedern, ei denen dieser Ring chinoid ist oder nicht. Nach diesen Prinzipien ergibt sich lgende Aufstellung:

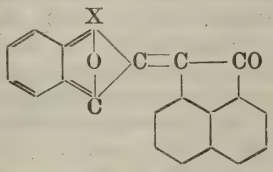
I. Echte Indigoide.

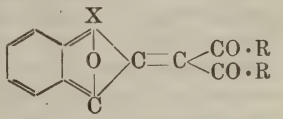


Typus A.



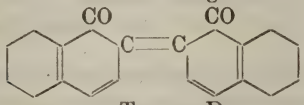
oder



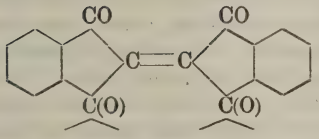


Typus B. Typus C.

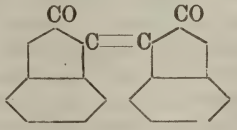
II. Pseudoindigoide.

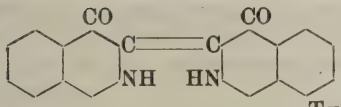


Typus D.

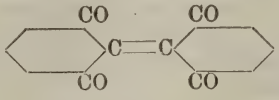


oder

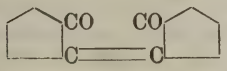




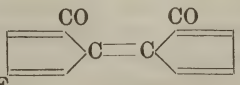
oder



Typus E.



bezw.



Typus F.

Die *echten Indigoide* sind sämtlich Farbstoffe. Ihre färberischen Eigenschaften beruhen auf der chinoiden Indogengruppe; durch Hinzutreten eines zweiten, eine chinoiden Benzolkernes wie im Typus A wird die Farbstoffnatur erheblich verstärkt und der Farbton vertieft. Diese Farbstoffe, die in Farbtiefe und in ihren physikalischen Eigenschaften dem Indigoblau äußerst ähnlich sind, entstehen durch *Kupplung von Indogenkörpern — Isatin, Oxythionaphthenchinon* oder auch *Indoxyl* — mit *Oxybenzolen, Oxynaphthalinen oder Orthochinonen.* Tritt dagegen das Indogen mit *heterocyclischen Ketonen*, mit *aromatischen, fünfgliedrigen Ringketonen* oder mit *Isatin* zusammen, so entstehen *Farbstoffe mit nur einem Chromophor*, den chinoiden Indogen vom Typus B. Ihre tinktoriellen Eigenschaften sind bedeutend gemindert; in physikalischer Hinsicht stehen diese Farbstoffe dem Indigo noch recht nahe: es sind hochschmelzende, sublimierbare, wl. Verbb. Die Verbb. vom Typ C (vgl. HERZOG, JOLLES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1574; C. **1915**. II. 1077) sind mehr als Körper mit Eigenfarbe denn als Farbstoffe aufzufassen; ihre Farbe ist rot, rötlichgelb und zu gelb erhöht; auch ihre physikalischen Eigenschaften stimmen nicht mit denen der anderen Indigoide überein.

Zu den echten Indigoiden sind nach der Theorie des Vfs. auch jene Farbstoffe mit chinoiden Indogengruppen zu rechnen, denen die Gruppe CO·C:C·CO fehlt, z. B. die LIEBERMANNschen Farbstoffe, das *Pyrrolblau*, das *Indopheninblau* und das *Isatinpiperidinblau* (vgl. LIEBERMANN, KRAUSS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 2492; C. **1907**. II. 703). Von allen Indigoiden stehen sie dem Indigo vielleicht am nächsten.

Die *Pseudoindigoide* sind durch das Fehlen des chinoiden indogenen Chromophors gekennzeichnet. Dieses Chromophor kann aber durch ein anderes, z. B. durch einen chinoiden Benzolkern, ersetzt werden, wodurch den echten Indigoiden gleichwertige Farbstoffe entstehen, wie es z. B. das *Dimethoxydinaphthol* vom Typus D ist. Alle anderen Pseudoindigoide, wie sie Typus E zusammenfaßt, entbehren chinoider Chromophore. Sie sind insgesamt keine Farbstoffe, sondern zeigen nur eine mehr oder minder ausgeprägte Körperfarbe; hierher gehören außer Oxindigo und Pseudoindigotin das *Biacenaphthylidenchinon* (GRAEBE und GFELLER, LIEBIGS Ann. **276**. 19; C. **93**. II. 479) und die *Tetramethyldehydrohydurilsäure* (BILTZ, HEYN, HAMBURGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 662; C. **1916**. I. 1061). Das dunkelblau gefärbte Pyrazolonblau, das den Typus F darstellt und ebenfalls zu den indigoiden Farbstoffen gerechnet wird, besitzt gleichfalls nicht die geringste Affinität zur Faser.

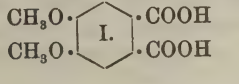
Im Anschluß wird auf ähnliche konstitutionelle Verhältnisse bei einer Gruppe von Farbstoffen der Anthrachinonreihe, bei denen ebenfalls Sauerstoffbrückenbindung mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, hingewiesen. Es sind gewisse *Anthrachinonimidfarbstoffe* deren NH-Gruppen auch in Ortho- und Parastellung zu den Carbonylen stehen, aber im Gegensatz zu den Indigofarbstoffen Glieder kondensierter Sechsringe sind oder Ringsystemen nicht angehören. Für das *Indanthren* ergibt sich alsdann die Formel IX., in der die chinoiden indogenartigen Kerne mit einem Kreuz bezeichnet sind. — Desgleichen lassen sich noch andere von SCHAARSCHMIDT beschriebene Anthrachinonfarbstoffe (LIEBIGS Ann. **405**. 95; **409**. 59; C. **1914**. II. 539; **1915**. II. 147) als Betaine formulieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2079—95. 23/9. [29/7.] Danzig. Organ.-chem. Lab. der Kgl. Techn. Hochschule.) FÖRSTER.

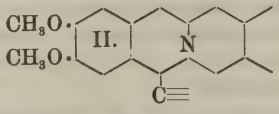
P. Karrer, *Über die Brechwurzelalkaloide.* Vf. ist in der Unters. über die Brechwurzelalkaloide in verschiedener Hinsicht zu ähnlichen Resultaten wie CARR und PYMAN (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1591; C. **1914**. II. 787) gelangt. Er gibt nach einer einleitenden geschichtlichen Übersicht über die bisherigen Ergeb-

nisse der Erforschung der Brechwurzelalkaloide die Resultate der eigenen Untersuchung.

Da die niedrig schm. Emetin- und Cephaelinbasen sich sehr schwer trocknen lassen, wurden für die Analyse die halogenwasserstoffsauren Salze, meist die Chlorhydrate verwandt, die bei 100—120° ohne jede Gefahr zur Gewichtskonstanz getrocknet werden können. Aus der Tatsache, daß das Emetinchlorhydrat bei 100° hartnäckig etwas W. zurückhält, ergibt sich die Unstimmigkeit der von HESSE (LIEBIGs Ann. **405**. 1; C. **1914**. II. 46) einerseits, von CARR u. PYMAN andererseits für das Emetin ermittelten Formeln. Aus der Analyse des bei 110—115° getrockneten Emetinchlorhydrats ergibt sich die von CARR und PYMAN angegebene Formel, weshalb für *Emetin* die Formel $C_{29}H_{40}N_2O_4$ und für *Cephaelin*, $C_{28}H_{38}N_2O_4$, anzunehmen ist.

Cephaelin unterscheidet sich vom Emetin in der Zus. durch ein Weniger der Gruppe CH_2. Die Methoxylbest. ergab beim Emetin 4, beim Cephaelin 3 Methoxyle. Die entmethylierten Verbb. werden zur Bezeichnung ihres phenolischen Charakters als Emetolin bezeichnet. Die unter Verwendung von Jodwasserstoffsäure oder Salzsäure gewonnene und durch Silberoxyd von Halogen befreite Emetolinbase charakterisierte sich und damit auch das Emetin durch ihre Rkk. als ein Brenzcatechinderivat. Die aus dem Cephaelin durch Entmethylierung erhaltene neue Base ist mit dem Emetolin in jeder Beziehung identisch. Da nun das Emetin 4, das Cephaelin 3 Methoxyle besitzt, so ist das Emetin ein Methyläther des Cephaelins. Es sind demnach im Cephaelin 3 von 4 OH-Gruppen methyliert, im Emetin alle 4. Der Befund von WINDAUS u. HERMANNS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1470; C. **1914**. I. 2186), der aus Emetin durch Oxydation m-Hemipinsäure (Formel I.) erhielt, während er aus Cephaelin diese S. nicht darstellen konnte, spricht dafür, daß im Emetin 2-Methoxyle in ortho-Stellung stehen, und daß im Cephaelin eines dieser Methoxyle entmethyliert ist. Die letzte Annahme wird durch die vom Vf. gemachte Beobachtung gestützt, daß Cephaelin mit $FeCl_3$ typische Guajacolrk. gibt.





III. $C_{29}H_{37}O_4 \lessdot \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ N \cdot CH_3 \end{matrix}$ IV. $C_{29}H_{37}O_4 \lessdot \begin{matrix} N(CH_3)_3 \cdot OH \\ N(CH_3)_3 \cdot OH \end{matrix}$

Die *Überführung des Cephaelins in das Emetin* gelang durch Methylierung mit Dimethylsulfat, weit besser u. einfacher mittels nascierenden *Diazomethans*. Durch diese Überführung ist ein Weg zur vollkommenen Ausnutzung der Carthagenadroge gegeben, die im Gegensatz zur Riodroge bedeutend mehr von dem für die Ruhrbehandlung wertlosen Cephaelins als von Emetin enthält. Auf demselbe Wege lassen sich *homologe Emetine* darstellen. Die erhaltenen Äthyl-, bezw. Propylverbb. werden als *Emetäthylin* und *Emetpropylin* bezeichnet. Die nebenstehende Tabelle zeigt charakteristische chemische Daten der homologen Verbb. u. ihre Toxizitäten für Mäuse.

Emetin	Schmelzpunkt der Base	Schmelzpunkt des Jodhydrats	Toxizität für Mäuse 20 g
	70—73° (unkorr.)	215—216° (unkorr.)	$^1/_{1500}$ + (subc.)
Emetäthylin . . .	68—71°	209—210°	$^1/_{1000}$ +
Emetpropylin . . .	58—60°	202—205°	$^1/_{500}$ +

Des weiteren wurde der *Cephaelinallyläther* in analoger Weise dargestellt. —

Bei der pharmakologischen Unters. zeigte sich das natürliche Alkaloid mit dem aus Cephaelin bereiteten in jeder Hinsicht identisch. Die homologen Emetine gaben die typischen Emetinwirkungen, meist in abgeschwächtem Grade. Bei Fröschen kam jedoch der Unterschied der Toxizität der 3 Homoemetine weniger zum Ausdruck.

Um über die Bindung der Stickstoffatome Näheres zu erfahren, wurde das Emetin der erschöpfenden Methylierung und hierauf dem HOFMANNschen Abbau unterworfen. Die aus dem bei der Methylierung entstehenden biquaternären Ammoniumsalz freigemachte Base besitzt nach Rkk. und Analyse die Formel III. Durch dieses Ergebnis bestätigt es sich, daß das eine Stickstoffatom tertiär, das andere sekundär gebunden ist; desgleichen bestätigt es die Emetinformel $C_{29}H_{40}N_2O_4$; daß Stickstoff nicht abgespalten wurde, zeigt, daß beide Stickstoffatome des Emetins als Ringstickstoffe im Emetinmolekül vorhanden sind. Die letztgenannte Verb. wurde der erschöpfenden Methylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN unterzogen. Die entstandene neue Base (Formel IV.) lieferte bei der Vakuumdest. ein Öl, dessen Analyse die stattgehabte Abspaltung eines Stickstoffatoms ergab. Hieraus folgt, daß von beiden Stickstoffatomen des Emetins das eine einem einfachen Ring, das andere dagegen 2 Ringsystemen zugleich angehört.

Die Fähigkeit des ungefärbten Emetins, bei Behandlung mit alkoh. Jodlsg. in ein *gelbgefärbtes Oxydationsprod.* überzugehen, dessen Analyse auf die Formel $C_{29}H_{32}N_2O_4J$ stimmte, erinnert an das analoge Verhalten anderer Alkaloide, nämlich an die Paare Canadin-Berberin, Corydalin-Dehydrocorydalin usw. Da es bei allen diesen bisher bekannt gewordenen Beispielen ausnahmslos ein Isochinolinring ist, der der Oxydationsrk. unterliegt, so ist mit Sicherheit zu schließen, daß auch das Emetin ein Isochinolinabkömmling ist; u. da das Dehydroprod. nur 8 Wasserstoffatome ärmer ist als das Emetin, ist es wahrscheinlich, daß das Emetin 2 Isochinolinringe enthält. Der aus dem *Dehydroemetinjodid* mit Silberoxyd erhaltene amorphe, gelbe Körper reagiert in wss. Lsg. nicht alkalisch; er scheint mit dem Rubremetin von CARR und PYMAN nicht näher verwandt zu sein. Es scheint, daß in dem Emetin ein kompliziert gebauter, weitläufiger Verwandter des Berberins vorliegt, in dem sich als das eine Teilstück das in der Formel II. stehende Kohlenstoffgerüst finden dürfte.

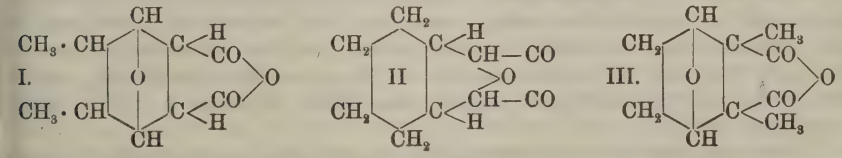
Experimenteller Teil. Die Analyse des bei 110° getrockneten, natürlichen Emetinchlorhydrats ergab für das *Emetin* die Formel $C_{29}H_{40}N_2O_4$; für das *Cephaelin* wurde aus der Analyse des bei 100° getrockneten, ebenfalls hygroskopischen Chlorhydrats die Formel $C_{28}H_{38}N_2O_4$ gefunden. Cephaelin kuppelt, ähnlich wie Emetin mit Diazosulfanilsäure zu einer braunen alkalilösl. Verb. — *Emetolin*, $C_{25}H_{32}N_2O_4$; B. durch 1—1¼-stdg. Erhitzen von *Emetinchlorhydrat* oder *Cephaelinchlorhydrat* mit Jodwasserstoffsäure (D. 1,7) und rotem Phosphor, Ausfällen des aus der heiß filtrierten Reaktionsflüssigkeit ausgeschiedenen Jodhydrats aus seiner wss. Lsg mit Bicarbonat u. kurzes Kochen der Base in konz. absol. alkoh. Lsg. mit wenig Silberoxyd, in schwach gelblichen Flocken; schm. bei 205°; unl. in Ä., swl. in W., l. in A.; wird von SS., Ätzalkalien, übersch. Soda u. übersch. Ammoniak leicht gelöst; gibt in salzsaurer Lsg. auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid eine tiefe Grünfärbung, die beim Zufügen eines Tropfens Ammoniak nach Violettrot umschlägt (unter gleichzeitiger flockiger Fällung); reduziert ammoniakalische Silberlsg. sofort in der K.; oxydiert sich in alkalischer Lsg. an der Luft sehr rasch unter Braun- und Schwarzfärbung.

Überführung von Cephaelin in Emetin. Die Überführung wurde ausgeführt durch Versetzen der methyl- oder äthylalkoh. Lsg. des wasserfreien Cephaelinchlorhydrats mit einer Lsg. von Na in A. u. neutralreagierendem *Dimethylsulfat* u. 6—8 stdg. Erhitzen des Gemisches im geschlossenen Rohr auf 50—55°, oder ein-

facher durch Versetzen der eisgekühlten methylalkoh. Lsg. des Cephaelinchlorhydrats mit Nitrosomethylurethan u. tropfenweiser Zugabe von 5% methylalkohol. Kalilauge unter Umschütteln u. nach 2-stdg. Stehen in Eiswasser, nochmalige Zugabe derselben Menge Nitrosomethylurethan u. methylalkohol. Kalilauge; schmilzt unscharf bei 70—73°. F. des Jodhydrats 215—216°.

Emetäthylin (*Äthyläther des Cephaelins*), $C_{30}H_{42}N_2O_4$, B. durch 5—6-stdg. Erhitzen der äthylalkoh. Lsg. des wasserfreien Cephaelinchlorhydrats mit einer Lsg. von Na in A. u. *Diäthylsulfat* im Rohr auf 58—60°; schmilzt unscharf bei 68—71°. Jodhydrat. Reinweiße Drusen aus A., schm. bei langsamem Erhitzen bei 209—210°. — *Emetpropylin* (*Propyläther des Cephaelins*), $C_{31}H_{44}N_2O_4$, B. durch 8-stg. Erhitzen der absol.-alkoh. Lsg. von wasserfreiem Cephaelinchlorhydrat mit einer alkoh. Lsg. von Na und *Propyljodid* im Rohr auf 57—60°; schm. unscharf zwischen 58—60°. Chlorhydrat. Weiße, filzige Nadeln aus h. W.; wl. in k., ll. in w. W. — *Emetallylin* (*Allyläther des Cephaelins*), B. in analoger Weise mit *Allyljodid*. Chlorhydrat. Weiße Nadeln; l. in k., ll. in h. W. (*Methylemetin*)-*dijodmethylat*, $C_{32}H_{48}N_2O_4J_2$, B. durch 3—4-stdg. Kochen einer wss. Lsg. von Emetinchlorhydrat mit Jodmethyl u. Soda nach Zusatz von A. am Rückflußkühler; weiße derbe Krystalle aus h. W.; erweicht bei 214° u. schm. bei 222° (unkorr.); besitzt starke Curarewrkg., gibt beim Kochen mit Silberoxyd in wss. Lsg. das *Anhydrotrimethylemetin*, $C_{29}H_{37}N_2O_4(CH_3)_2$; zähe, glasige M.; $Kp._3$ 283—284°. Chlorhydrat; sll. in A. u. W.; entfärbt in schwefelsaurer Lsg. Kaliumpermanganat sofort. Durch Kochen des Chlorhydrats mit Soda und Jodmethyl in wss.-alkoh. Lsg. und nachträgliche Behandlung mit Silberoxyd wird ein schwach gelb gefärbtes Öl erhalten, das beim Erkalten ebenfalls kolophoniumartige Konsistenz annimmt; es ist aus dem Anhydrotrimethylemetin durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser u. 1 Mol. Trimethylamin entstanden; es entfärbt $KMnO_4$ sofort. — *Dehydroemetinjodid*, $C_{29}H_{32}N_2O_4J$; B. durch 2-stdg. Erwärmen von Emetin mit Jod in alkoh. Lsg. im geschlossenen Rohr auf 100°; goldgelbe Nädelchen vom F. 177—179° (korr.) aus sehr verd. h. Essigsäure; sll. in A. u. Eg., swl. in h. W., unl. in Ä.; wird durch Alkalien nicht verändert; verliert bei Behandlung mit Silberoxyd das Jod unter B. einer gelben, neutral reagierenden Lsg., die beim Eindunsten einen gelben, nicht krystallisierenden Firnis vom F. 110° zurückläßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2057—78. 23/9. [25/8.] Frankfurt a. M. Chem. Abt. des Georg Speyer-Hauses.) Förster.

Walter Rudolph, *Beiträge zur Kenntnis des Cantharidins* (vgl. J. Gadamer und F. Danckwortt, Arch. der Pharm. **252**. 609. 632; C. **1915**. I. 149). Zur weiteren Aufklärung der Konstitution des Cantharidins hat Vf. das Cantharen, sowie das Ausgangsmaterial zu seiner Darst., das Dibromid, $C_{10}H_{12}O_3Br_2$, und die von Anderlini durch Reduktion des Cantharidins erhaltene Verb. $C_{10}H_{14}O_3$, im folgenden Cantharidid genannt, einer erneuten Unters. unterzogen, in der Erwartung, dadurch eine Entscheidung zwischen den 3 von Gadamer vorläufig aufgestellten Formeln des Cantharidins:



herbeiführen zu können. Die Ergebnisse waren folgende:

Der Übergang des Säureanhydrids Cantharidin in das Lacton Cantharidid, dessen Beständigkeit auffallend groß ist, spricht mehr für Formel I. und III., nach

denen das Lacton als γ-Lacton auftritt, während Formel II. die Beständigkei nur durch einen Sechserring erklären ließe. Das Verhalten der aus dem Dibromi durch Reduktion erhaltenen Desoxycantharidinsäure zeigt, daß zwar durch Be seitigung des Brückensauerstoffatoms ein Rückgang in der Beständigkeit der An hydridgruppe eingetreten ist, doch geht die Anhydridbildung immerhin noch ver hältnismäßig leicht vor sich. Nach Formel II. müßte bei der Anhydridbildung ein Siebenerring entstehen, ein Vorgang, der mit dem leichten Übergang der S in ihr Anhydrid keinenfalls in Einklang zu bringen ist. Demnach ist die Auswah auf die Formeln I. und III. beschränkt. Die Verhältnisse bei der Esterbildung des Dibromids lassen dann auf „sterische Hinderungen" schließen. Dieser Bedingung kann jedoch nur Formel III. gerecht werden. Gänzlich außer Betracht fallen muß schließlich Formel I. bei Berücksichtigung der Exaltation der Mol.-Refr., die Can tharen finden läßt. Diese weist auf eine zentrale Störung des Systems der kon jugierten Bindungen hin. Nach Formel I. muß sich jedoch ein Cantharen bilden dessen konjugiertes System ungestört ist. Demnach muß man wohl für Cantharidin die Formel III. annehmen.

Experimentelles. Zur Darst. des *Cantharidids*, $C_{10}H_{14}O_3$, wurde Cantharidin nach den Angaben von ANDERLINI durch Na und A. reduziert, das Reaktionsprod nach dem Erkalten mit W. versetzt, der A. verdampft, die Lsg. mit HCl stark angesäuert, vom ausgeschiedenen Cantharidin abfiltriert und das Filtrat mit Ä ausgeschüttelt. Das nach dem Verdunsten des Ä. erhaltene unreine Prod. wurde mit h. W. aufgenommen, die Fl. filtriert, aus dem Filtrat das noch vorhandene Cantharidin durch Barytwasser gefällt, die Fl. wiederum filtriert und nach dem Ansäuern von neuem mit Ä. ausgeschüttelt. Ausbeute 0,2—0,3 g aus 2 g Cantha ridin. Weiße Nadeln aus h. W., sintern bei 123°, schm. bei 126—127° ohne Zers. l. in h. W., weniger in k. W., ll. in A. und Bzl., besitzt nicht mehr die blasen ziehende Wrkg. des Cantharidins. Mol.-Gew. auf kryoskopischem Wege 183, ber 182,1. Durch die Titration des Cantharidids in Ggw. von Phenolphthalein wurde der Lactoncharakter der Verb. erwiesen. Eine Zerlegung des a. gebauten Can tharidids durch Brucin gelang nicht; die Brucinsalzbildung scheiterte an der Be ständigkeit des Lactons. Auch die Acylierung des Hydroxyls der aus dem Lacton entstehenden Oxysäure gelang nicht. Gegenüber alkal. $KMnO_4$-Lsg. ist Cantharidid beständig.

Die mit der Cantharidinsäure isomere Desoxycantharidinsäure, $C_{10}H_{16}O_4$, bei welcher der Brückensauerstoff des Cantharidins durch H ersetzt worden ist, wurde durch Reduktion des Dibromids in Eg.-Lsg. mittels Zn und verd. H_2SO_4 erhalten. Krystalle aus Ä., schm. im THIELEschen App. trübe bei 160°, kl. in W., l. in Alkalien, verhält sich bei der Titration wie eine zweibasische S., teilweise flüchtig mit Wasserdämpfen, zeigt, besonders in der Wärme, einen intensiven, campher ähnlichen Geruch, ll. in A., Eg. und Ä. Die S. enthält etwa 10% Anhydrid, von welchem sie schwer zu reinigen ist, verliert aber andererseits im Vakuum bei 70° innerhalb $1^1/_2$ Stdn. nicht an Gewicht. Ag-Salz, $C_{10}H_{14}O_4Ag_2$ u. Ba-Salz; $C_{10}H_{14}O_4Ba$ enthalten ein Mol. Krystallwasser. Gegen alkal. $KMnO_4$-Lsg. ist die Desoxy cantharidinsäure ziemlich beständig, durch Brucin läßt sie sich nicht zerlegen. Die mit Wasserdämpfen destillierte Substanz besteht, wie die Titrationen zeigten, sofort nach der Dest. in der Hauptsache aus *Desoxycantharidin*, $C_{10}H_{14}O_3$, welches beim Stehen an der Luft in fortschreitendem Maße in die S. $C_{10}H_{16}O_4$ zurück verwandelt wird.

Unter dem Einfluß k., mit HBr gesättigten Methylalkohols geht das Dibromid, $C_{10}H_{12}O_3Br_2$, in den Monomethylester, $C_{11}H_{16}O_4Br_2$, über, weiße M. aus Ä., sintert bei 115°, schm. trübe unter Aufschäumen bei 120° und ist bei 122° klar geschmolzen, Geruch cantharenartig, wenig beständig. — Bei der Behandlung des Cantharidins

nit HBr-Eg. entsteht nach J. GADAMER neben dem Dibromid ein Gemisch indifferenter Körper, aus welchem durch Dest. im Vakuum und fraktionierte Krystallisation aus Ä. + PAe, ein *Monobromid*, $C_{10}H_{11}O_3Br$, F. 172°, isoliert werden konnte. Während reines Dibromid unter 10 mm Druck unzers. bei 189—190° sd., besitzt es in unreinem Zustande die Neigung, bei der Dest. HBr abzuspalten. — Zur Darst. des *Cantharens*, C_8H_{12}, erhitzt man 12 g reines, zerriebenes Dibromid mit 80 g 25%ig. Kalilauge in einem Kjeldahlkolben im H-Strom 2 Stdn. im Luftbade zum Sieden und unterwirft das sich abscheidende Öl der Dest. über Na. Das frisch destillierte Cantharen, Kp. 138—139°, zeigt die $D.^{18,6}$ 0,8531, das $n_D^{18,6} = 1,484801$ und die Mol.-Refr. 36,27, ber. 36,01. Neigt zur Polymerisation. Addiert in Chloroformlsg. Brom, doch ist das Reaktionsprod. nicht einheitlich und nicht krystallinisch. Bei der Wiederholung der Oxydation des Cantharens durch HNO_3 nach den Angaben PICCARDs oder durch $KMnO_4$ konnte o-Toluylsäure nicht aufgefunden werden. (Arch. der Pharm. **254**. 423—56. 12/9. [19/7]. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Martin H. Fischer und **Marian O. Hooker**, *Die Nachahmung von Schleimbildung.* (Vgl. S. 47 und 402; ferner MARTIN H. FISCHER, Physiology of Alimentation. New York 1907. 187.) Die hauptsächlich wss. Sekrete (Harn, Schweiß) scheinen nicht als solche abgeschieden zu werden, sondern der Vorgang zerfällt in 2 Teile: in die Sekretion von W. u. in die Sekretion gel. Stoffe; die Abscheidung von W. ist primär, während der Austritt verschiedener gel., in den Drüsenzellen enthaltener Stoffe in das W. erst sekundär erfolgt. Diese Erklärung erweist sich aber bei den schleimigen Absonderungen als nicht gut möglich. Mucoide Sekrete sind häufig so dick, daß sie kaum in dieser hochhydratisierten Form schon in den Zellen selbst fertig gebildet werden können. Vff. nehmen bei diesen Sekreten an, daß an den Oberflächen der Zellen zunächst praktisch nichthydratisierte (ungequollene) Kolloide abgeschieden werden, welche aufquellen, falls W. (welches entweder von den Zellen selbst sezerniert wird oder von außen stammt) verfügbar ist. Diese *Theorie der Sekrete* läßt sich illustrieren durch Zusatz eines Wassertropfens zu einer Mischung, bestehend aus einer Messerspitze sorgfältig gepulverten Akaziengummis, die in 1 oder 2 ccm Baumwollsamenöl verrieben wird; die Gummiteilchen bewegen sich rasch gegen die Oberfläche des Öles, welche Oberflächenspannungsbewegungen zeigt, werden ausgestoßen, lösen sich in dem W. und bedecken das Öl mit einer zähen, schleimigen M. (Kolloid-Zeitschrift **19**. 88—89. Aug. [18/4.] Cincinnati, U. S. A. JOSEPH EICHBERG-Lab. f. Physiol. d. Univ.) GROSCHUFF.

F. A. Wyatt. *Einwirkung von Calcium- und Magnesiumverbindungen auf das Pflanzenwachstum* (vgl. auch FALLADA u. GREISENEGGER, S. 685). Die Verss. hatten den Zweck, die Einw. von Ca und Mg in natürlich vorkommender und künstlich bereiteter Verbindungsform auf das Wachstum im allgemeinen als auch diejenigen Mengen davon festzustellen, die die Pflanzen noch zu ertragen vermögen. Außerdem wurde noch das Verhältnis beider Elemente zueinander in den Pflanzen und in den verwendeten Böden und Verbb. erforscht. An natürlich vorkommenden Stoffen wurden angewendet Dolomit, Kalkstein, Magnesit, kalkhaltige Böden und brauner Lehmboden; an künstlich bereiteten Stoffen dienten die Carbonate, Chloride und Sulfate des Ca und Mg. Zu den Vegetationsverss. dienten irdene Töpfe von 6,5 Zoll Durchmesser und 7,5 Zoll Höhe. Jeder Topf enthielt 13,2 Pfund Sand oder 8,8 Pfund des Lehmbodens, denen die verschiedenen Verbindungsformen des Ca und Mg zugefügt wurden. Der Feuchtigkeitsgehalt des Sandes wurde an-

fänglich auf 12, später auf 14% gehalten, der des Lehms auf 24%. An Pflanze wurden hauptsächlich verwendet Weizen (Triticum spp.), Alfalfa (Medicago sativa Sojabohnen (Soja max.) und die Samen von Vigna sinensis (cowpeas). Die Vers werden eingehend erörtert; sie erstrecken sich über die Jahre 1912—1915. Di Ergebnisse sind in zahlreichen Tabellen zusammengestellt. Danach wuchse Weizen, Sojabohnen, Alfalfa und cowpeas normal entweder in einem Gemisch vo 96% Dolomit und 4% Sand und in Kalkstein (mit 5,85% $MgCO_3$) allein oder i Sand mit 7% Magnesit. Dolomit und MgO-haltige Kalksteine erwiesen sich som nicht als schädlich. Künstliches $MgCO_3$ erwies sich bis hinauf zu 0,7% in Lehm boden nicht als schädlich, während in Sand bereits 0,35% davon das Wachstu aller Pflanzen verhinderte. Der Ertrag und das Verhältnis von Ca : Mg in de Pflanzen stand in keiner unmittelbaren Beziehung zu dem Verhältnisse beider Ele mente in den verwendeten natürlichen Carbonaten. Verschiedene Verhältnisse vo Ca : Mg hatten innerhalb weiter Grenzen keine bemerkenswerte Einw. auf die Er träge. Mit der Zunahme der zugefügten Mengen Ca und Mg wuchs auch der Ge halt der Pflanzen daran. Widerstandsfähigkeit gegen Ca und Mg wurden bei alle untersuchten Pflanzen beobachtet; z. B. enthielt bei angenähert den gleichen Er trägnissen Weizenstroh, gewachsen in Sand, Lehm, Dolomit und in Boden mit 35% Magnesit, Ca zwischen 0,165 und 0,547% und Mg zwischen 0,132 und 0,955%. Die vorliegende Literatur wird erörtert. (Journ. of Agric. Research. **6**. 589—619 17/7. Agric. Exp. Stat. Univ. of Illinois.) RÜHLE.

Ad. Reinhardt und **Hans Oeller**, *Hamsterkomplement an Stelle von Meerschweinchenkomplement bei der Wassermannschen Luesreaktion.* An Stelle der zur zeit schwer erhältlichen und schwierig zu ernährenden Meerschweinchen sollte versucht werden, Hamster für die Lieferung des zur WASSERMANNschen Rk. erforderlichen Komplements zu benutzen. Auf Grund der erzielten Ergebnisse wird das Hamsterkomplement als geeigneter Ersatz für das Meerschweinchenkomplement empfohlen. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1399—1400. 26/9. Leipzig. Phathol. Inst des städt. Krankenhauses zu St. Georg.) BORINSKI.

W. Leschly, *Versuche über Komplement.* IV. *Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration.* (III. Mitteilung vgl. S. 745). Es handelt sich im wesentlichen um eine Nachprüfung der Ergebnisse von MICHAELIS und SKWIRSKY (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie I. **4**. 357; C. **1910**. I. 289). In der Methodik wurde insofern abgewichen, als nicht die p_H. der Puffermischungen, sondern die der Gesamtflüssigkeiten gemessen und als wesentlich eine mit 0,9%ig. NaCl-Lsg. isotonische Lsg. von Na_2HPO_4 benutzt wurde; diese wirkt nicht innerhalb des ganzen untersuchten Gebietes als Puffer, wurde aber auch in außerhalb dieses Gebietes liegenden Mischungen zugesetzt, weil verschiedene Salze eine besondere Wrkg., abgesehen von der H-Ionenkonzentration, ausüben. Die Messungen wurden meist elektrometrisch nach SÖRENSEN vorgenommen mit H-Durchleitung, in einigen Fällen nach der Schüttelmethode von HASSELBALCH. Bei dem benutzten System, Hammelblutkörper mit Meerschweinchenserum, ergab sich folgendes: Die Hämolyse wird bei einer Rk. saurer als p_H. = 5,45 und mehr alkal. als p_H. = 9,3 völlig verhindert, ob Puffer zugesetzt wird oder nicht. Sie verläuft am schnellsten bei p_H. = ca. 8,2, annähernd gleich schnell, aber innerhalb des Gebietes p_H. = ca. 7,8 bis 8,4. Das hämolytische Endergebnis ist innerhalb weiter Grenzen von der Rk. unabhängig, so daß unter gewöhnlichen Bedingungen, wenn nur das Endergebnis verwertet werden soll, der Einfluß der Rk. vernachlässigt werden kann. Die Hemmung bei alkal. Rk. ist, abgesehen von einer Zerstörung aller Faktoren, bedingt durch Hemmung der Bindung des Amboceptors und des Komplementmittelstücks.

(Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie I. **25**. 203—18. 12/10. 1916. [28/12. 1915.] Kopenhagen. Statens Seruminstitut.) SPIEGEL.

W. Leschly, *Versuche über Konglutination.* Im Anschlusse an die Verss. über das Verhalten des Komplements bei der Hämolyse (vgl. vorst. Ref.) und mit möglichst gleichartiger Technik, unter ausschließlicher Verwendung von Hammelblutkörpern und Amboceptorseren von Kaninchen, meist bei 37°, wurde nun auch das Verhalten des Komplementes und seiner Fraktionen bei der Konglutination, der nur durch frisches Serum, also in Ggw. von Komplement, erfolgenden Agglutination von Blutkörpern (BORDET und STRENG, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. **49**. 260), untersucht. Die Ergebnisse werden in folgendem zusammengefaßt: Die Geschwindigkeit der Konglutination, sowie die der Hämolyse, wird vergrößert durch Vermehrung der Komplement- und der Amboceptormenge, sowie auch der Konglutininmenge, durch Verminderung des Volumens, indem die Rk. bei gleichem Volumen mit gleicher Geschwindigkeit verläuft, und durch Herabminderung der Blutmenge. — Die Konglutination verläuft schneller bei 37° als bei 16—18° und ferner bei ständiger Bewegung der Gläser. — Der Amboceptortiter ist unabhängig von der verwendeten Menge Komplement und Konglutinin. — Der Komplementtiter ist jedenfalls wesentlich unabhängig von der Menge des Konglutinins, und umgekehrt der Konglutinintiter unabhängig von der Komplementmenge. — Die verschiedenen Sera haben einen sehr verschiedenen Wert als Komplemente ohne Zusammenhang mit ihrer hämolytischen Fähigkeit in demselben Systeme. Für die Konglutination ist sowohl Albumin- als Globulinteil erforderlich, in der Regel kann keine der Fraktionen allein die Erscheinung bewirken. Fraktionen verschiedener Seren können einander gegenseitig ersetzen.

Schweineglobuline rufen allein Konglutination hervor, und diese Fähigkeit ist um so größer, je größer die Verdünnung ist, in welcher die Globuline niedergeschlagen sind. — Globuline mit der BRANDTschen Modifikation können, ebenso wie in hämolytischen Verss., nicht wirken, sondern nur, wenn das Albumin später hinzugesetzt wird; die Reaktivierung modifizierter Globuline ergibt sich am besten, wenn auch das Rinderserum später hinzugesetzt wird. — Sensibilisierte Blutkörper können wohl hinreichendes Komplement binden, um sich konglutinieren zu lassen; doch wird die Globulinfunktion viel leichter gebunden als die Albuminfunktion.

Die Rk. findet in höheren Konzentrationen von NaCl nicht statt, wohl aber wird auch hier die Globulinfunktion gebunden. Konglutination erfolgt nur innerhalb einer Zone von p_H. = 5,31 bis p_H. = 9,1, vollständig nur innerhalb engerer Grenzen, p_H. = 5,8 bis 8,5. Die von sauren Phosphatmischungen hervorgerufene Hemmung ist nur antireaktiv und wird durch Neutralisation aufgehoben; die Ursache ist die fehlende Wrkg. des Albuminteiles, die Globulinfunktion wird dagegen auch hier gebunden. Das Optimum der Rk. liegt bei p_H. = ca. 7,5 bis 7,7. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie I. **25**. 219—48. 12/10. 1916. [28/12. 1915.] Kopenhagen. Statens Seruminstitut. SPIEGEL.

Ernst Nathan, *Über den Einfluß verschiedener Serumarten auf die Inaktivierbarkeit des Meerschweinchenkomplements durch Cobragift.* Die Befunde OMOROKOWS (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie I. **10**. 285; C. **1911**. II. 698), nach denen die Inaktivierung des Komplements im Meerschweinchenserum nur bis zu einer gewissen Verdünnung des Serums gelingt, bei weitergehender ausbleibt, werden bestätigt. Wenn die von OMOROKOW ausgesprochene Ansicht von dem entscheidenden Einfluß der Serumkonzentration richtig ist, mußte es auch gelingen, bei solchen Verdünnungen des Meerschweinchenserums, bei denen die antikomplementäre Wrkg. des Cobragiftes nicht mehr in Erscheinung treten konnte, durch Zusatz andersartiger Sera eine Komplementinaktivierung herbeizuführen. Dies ge-

lang in der Tat in dem Grade, daß eine völlige oder nahezu völlige Aufhebung der Komplementwirkung sich ergab. Am stärksten wirkte Hammelserum als Zusatz, dann folgten Menschen-, Meerschweinchen- u. Rinderserum. Von den beiden ersten genügte zur fast völligen Aufhebung noch ein so geringer Zusatz zur 20-fachen Verdünnung des Meerschweinchenserums, daß die Gesamtkonzentration der einer ca. 18-fachen Verdünnung von Meerschweinchenserum entsprach, einer Konzentration, weit unter derjenigen, bei der unter Verwendung von Meerschweinchenserum allein noch völlige Inaktivierung eintritt. — Die Bedeutung dieser Befunde für die Theorie der antikomplementären Cobragiftwirkung wird erörtert. Sie lassen eine ganze Reihe von Erklärungsmöglichkeiten zu. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie I. **25**. 301—16. 12/10. [1/5.] Frankfurt a. M. Dermatol. Univ.-Klinik.)

SPIEGEL.

E. Salkowski, *Über eine Ausscheidung von palmitinsaurem Kalk aus Rindergalle.* Bei einer jahrelang in ca. $1^1/_4$ Liter Chlf. konservierten Rindergalle hatte sich am Boden der Flasche ein reichlicher weißer Bodensatz gebildet; derselbe erwies sich beim Analysieren als *Calciumpalmitat.* (Ztschr. f. physiol. Ch. **97**. 210—12. 10/6. [6/4.] Chem. Abt. des Patholog. Instituts der Universität Berlin.)

PFLÜCKE.

Harvey C. Brill und **Francisco Agcaoili**, *Bienenwachs der Philippinen.* Das Philippinenwachs stammt von Apis zonata, A. dorsata und A. indica. Die Konstanten einer Anzahl Proben sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Ursprung	Farbe oder Qualität	$D.^{15,5}$	F. ° C.	Verseifungszahl	Säurezahl	Esterzahl	Verhältniszahl	Jodzahl (HANUS)	Unverseifbar %	Trübungspunkt ° C.
Catanduanes	gelb	0,9739	62,0	100,5	7,5	93,0	12,4	10,8	56,8	59,5
Caluyugan barrio, Santa Maria, Laguna . . .	weiß a)	0,9654	64,5	107,0	6,9	100,1	14,5	10,4	58,6	59,5
Napsan, Bezirk Princesa, Provinz Palawan . .	raffiniert a b)	0,9226	63,5	106,8	7,7	99,1	12,9	9,2	60,4	60,0
Babuyan	roh c)	0,9554	63.0	104,8	7,9	96,9	12,3	8,4	54,7	59,0
Marcosatubig, Zamboanga, Mindanao	raffiniert a)	0,9309	62,0	101,4	6.8	93,6	13,8	9,2	55,4	60,0
Basao, Gattaran, Cagayan	roh d)	0.9641	64.0	103.9	6,3	97,6	15,5	8.8	55,6	59,0
Davao, Mindanao . . .	desgl.	0,9654	63,5	103,4	7,6	95,8	12,6	9,6	55,6	59,5
Desgl.	raffiniert a)	0,9589	63,0	98,2	6,9	91.3	13,2	8,5	51,6	60,0
Caligayan, Isabella . .	roh	0,9891	63,0	96,3	6,3	90,0	14,3	8,2	57,0	60,0
Panakan, Davao, Mindanao	desgl.	0,9481	63,5	99,8	6,3	93,5	14,8	7,4	57,8	59,5
Bongon, Davao, Mindanao	desgl.	0,9918	64,0	99,4	6,2	93,2	15,0	9,6	53,0	59,0
Pili barrio, Surigao (Mindanao)	desgl.	0,9565	63,0	100,5	6,4	94,1	14.7	8,5	52,7	60,0
Ilog barrio, Mindoro . .	desgl.	0,9601	62,5	99,8	6,0	93,8	15,6	8.6	55,3	60,0
Maximum		0,9918	64,5	107,0	7.9	100,1	15,6	10,8	58,6	60,0
Minimum		0,9309	62,0	96,3	6,0	90,0	12,4	7,4	51,6	59,0
Durchschnitt		0,9601	63,2	101,7	6,8	94,8	13,9	9,0	55,7	59,6

a) Raffiniert durch Kochen mit W. b) I. Klasse. c) Nicht raffiniert. d) III. Klasse.

Zum Vergleiche sind noch Werte von japanischen und koreanischen Wachsen nach SHIBASAKI und NENO angeführt. (The Philippine Journ. of Science **11. A.** 15—18. Januar. [11/11.] Manila, P. I. Bureau of Science, Lab. f. organ. Chemie.)

SPIEGEL.

Ralph Hoagland und **C. N. Mc Bryde**, *Wirkung der Autolyse auf Muskelkreatin.* Vom frisch geschlachteten Rinde wurden Stücke in annähernder Größe von 3—4 Zollwürfeln unter besonders sorgfältigen aseptischen Maßnahmen entnommen und der Autolyse unterworfen, während in anderen Verss. je 35 g Fleisch mit 20 g Sand und physiologischer NaCl-Lsg. feinstens verrieben, mit weiteren 100 ccm dieser Lsg. in Kolben gespült, unter Zusatz von je 2 ccm Chlf. u. Toluol bebrütet wurden. In allen Proben wurden W. (bei den antiseptischen am Material vor der Herrichtung), Kreatin u. Kreatinin bestimmt, in den aseptischen auch Fett. Die Analysen wurden unter Beihilfe von **W. C. Powick** ausgeführt. Sämtliche Proben wurden bakteriologisch geprüft. Dabei ergab sich, daß trotz der besonderen Sorgfalt bei den aseptischen Proben 24 von 33 keimhaltig waren (diese sind bei der Zusammenstellung der Ergebnisse nicht berücksichtigt), sämtliche antiseptisch behandelten aber wenigstens nach 8 Tagen und später keine Bakterien mehr nachweisen ließen.

Als Endresultat ergibt sich in beiden Reihen eine anfangs schnell, dann langsamer verlaufende Umwandlung von Kreatin in Kreatinin, wobei sich namentlich deutlich in den aseptischen Verss. ein Gleichgewicht einstellte, entsprechend den Befunden von MYERS und FINE (Journ. of Biol. Chem. **21**. 583; C. **1915**. II. 844). Lediglich in den aseptischen Verss., nicht in den antiseptischen, zeigte sich zunächst Zunahme, später Abnahme des Gesamtkreatinins. Nach den Ergebnissen von PEKELHARING und VAN HOOGENHUYZE (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 262; C. **1910**. I. 849) ist anzunehmen, daß dieser Unterschied durch den Einfluß der die Totenstarre begleitenden Änderungen im ersten Fall bedingt ist. (Journ. of Agric. Research. Dep. of Agriculture **6**. 535—47. 3/7. Washington, D. C. Bureau of animal Industry.) SPIEGEL.

Beth Euler und **Hans Euler**, *Versuche zum Nachweis von Gärungsenzymen im Tierkörper.* Es wird über Versuche berichtet, die ermitteln sollten, welches Organ die Spaltung der Brenztraubensäure bewirkt und ein der NEUBERGschen Carboxylase nahestehendes Ferment enthält. Die Verss. sind noch nicht abgeschlossen. An frischer Rinderleber, aufgeschlämmt in einer wss. Lsg. von brenztraubensaurem Natrium, unter Zusatz von Toluol, wurde nach einiger Zeit Gasentwicklung beobachtet. Hierbei haben ohne Zweifel Bakterien mitgewirkt, da das entwickelte Gas nur zur Hälfte aus CO_2 bestand, während der Rest im wesentlichen H war. Es geht daraus hervor, daß diese Bakterien auch in Ggw. von Toluol ihre spaltende Wrkg. auf Brenztraubensäure ausüben. Analoge Verss. mit anderen tierischen Organen, z. B. Niere, an Stelle der Leber hatte eine entsprechende Entw. von CO_2 nicht zur Folge. Ähnlich wie Niere verhielt sich Pankreas. Es ergibt sich daraus, daß Brenztraubensäure in Ggw. von Rinderleber in anderer Weise gespalten wird als in Ggw. anderer Organe. Vielleicht tritt bei den Vers. mit Leber neben Bakterienspaltung gleichzeitig eine Spaltung durch ein der Leber eigentümliches Enzym ein. Es können jedoch mit der Leber auch andere Bakterien, welche aus Brenztraubensäure CO_2 abzuspalten vermögen, in die Pyrovinatlsg. eingeführt werden als mit Niere u. Pankreas. (Ztschr. f. physiol. Ch. **97**. 311—13. 14/8. [1/6.] Biochem. Lab. der Univ. Stockholm.) PFLÜCKE.

P. Waentig, *Über den Zuckergehalt von Blut und Harn des Pferdes bei Zuckerfütterung.* Bei Zuckerfütterung kann eine merkliche, aber nicht erhebliche, anscheinend vorübergehende Erhöhung des Blutzuckerspiegels eintreten, welche auch von einem geringen Übertritt geringer Zuckermengen in den Harn begleitet ist. Diese Erscheinung tritt aber offenbar nur bei hierzu besonders disponierten Tieren auf und auch dann nur in den Fällen, in denen der Zucker mit relativ ge-

ringen Mengen Häcksel vermischt wird. Die Reaktion des Harnes kann durch die Fütterungsart eine Änderung erfahren; ein bei der üblichen Fütterung normalerweise alkalisch reagierender Pferdeharn kann bei Mais-, Kleie- und Haferfütterung sauer werden, der bei gemischter, aber zuckerfreier Fütterung saure Harn nimmt während der Zuckerfütterungsperiode alkal. Reaktion an, um nach Aufhören der Zuckerfütterung wieder sauer zu werden. Außerdem wurde beobachtet, daß ein vor der Zuckerfütterung alkalischer Harn nach Beendigung der Zuckerfütterung sauer wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. **97**. 191—209. 10/6. [5/4.] Physiolog. Institut der Tierärztl. Hochschule zu Dresden.) PFLÜCKE.

L. Lichtwitz, *Untersuchungen über die Ernährung im Kriege.* (Vgl. S. 666.) *II. Über die Ernährungsverhältnisse im Kriegsgefangenlager zu Göttingen.* Mitteilung von Unterss. über die Ernährungsverhältnisse von 71 Kriegsgefangenen, die teils nur Lagerkost, teils Lagerkost und Zukost durch Selbstverpflegung und teils Lazarettkost erhielten. Die Unters. erfolgte in derselben Weise, wie bei der Feststellung der Ernährungsverhältnisse bei der Göttinger Bevölkerung. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 1125—26. 9/10. Göttingen. Mediz. Univ.-Klinik.) BORINSKI.

G. Hoppe-Seyler, *Zur Kenntnis der indigobildenden Substanzen im Urin. I. Darstellung von indoxylschwefelsaurem Kalium aus menschlichem Urin.* OTTO (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **33**. 607.) hatte *indoxylschwefelsaures Kalium*, $C_8H_6O_4NSK$, aus menschlichem Urin in geringen Mengen erhalten. Vf. hat aus dem Urin eines an Darmtuberkulose leidenden Knaben diese Verb. isolieren und durch Analysen identifizieren können. Diese ist also als indigobildende Substanz des menschlichen Urins sicher festgestellt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **97**. 171—75. 10/6. [28/3.] Kiel.) PFLÜCKE.

Joh. Feigl (mit **A. V. Knack** und **H. Koopmann**), *Chemische Blutuntersuchungen an den Teilnehmern eines Armee-Gepäckmarsches.* Teil II. *Reststickstoff und seine Komponenten, Blutzucker und Dichte.* (Teil I vgl. S. 583.) Zur Best. des Rest-N wurde das Verf. von FOLIN mit folgender Verbrennung nach KJELDAHL-GUNNING, Übertreiben des gebildeten NH_3 bei gewöhnlicher Temp. und colorimetrischer Best. mit NESSLERS Reagens benutzt. Die kritische Beurteilung dieses Verf. führte dazu, nur diejenigen Werte nach dem Marsche zur Erörterung heranzuziehen, die die Werte vorher um mindestens 20% überstiegen. Eine dadurch gesicherte Erhöhung fand sich bei etwa 70% der Teilnehmer. Unverhältnismäßig höher war das Anwachsen des Harnstoffanteils bei entsprechendem Sinken der Aminosäurefraktion. Der Blutzucker zeigte geringe Schwankungen; die Beststt. der D. zeigen erfolgte Eindickungen an. Die Befunde müssen nicht unbedingt auf nephrogene Retention gedeutet werden. Die möglichen Einwände gegen diese von Vff. bevorzugte Auffassung müssen bei künftigen Unterss. durch sorgfältigere Beschaffung statistischer Unterlagen geprüft werden. (Biochem. Ztschr. **76**. 297—312. 30/9. [25/5.] Hamburg-Barmbeck. Chem. Lab. des Allgemeinen Krankenhauses.) SPIEGEL.

C. F. Langworthy und **A. D. Holmes**, *Verdaulichkeit sehr jungen Kalbfleisches.* Die Verss. (Stoffwechselverss. am Menschen), die eingehend nach Anstellung und Ergebnissen besprochen werden, widerlegen das Vorurteil, daß sehr junges Kalbfleisch die Ursache von Verdauungsstörungen sei und nicht so vollständig wie älteres marktfähiges Kalbfleisch vom Körper aufgenommen werde. Vgl. nachfolg. Ref. (Journ. of Agric. Research **6**. 577—88. 17/7.) RÜHLE.

C. F. Langworthy und **A. D. Holmes**, *Verdaulichkeit des harten Gaumens der Rinder.* Harter Gaumen enthielt in frischem Zustande (%): W. 71,0, Protein

(N × 6,25) 22,2, Fett 11,8, Asche 0,6; in gekochtem Zustande: W. 71,1, Protein 21,8, Fett 6,3, Asche 0,3. Die untersuchte Menge harten Gaumens wog vor dem Kochen 15,5, danach 14 Unzen. Das Fett wurde beim Abkühlen fest, besaß einen milden Geruch und ein butterähnliches Äußere. F. 34°, Jodzahl 52,53, Refraktionsindex 1,4586. Durch Stoffwechselverss. am Menschen wurde festgestellt, daß das Protein des ausreichend gekochten harten Gaumens etwas weniger vollständig verdaut wird als Fleisch. Vgl. vorst. Ref. (Journ. of Agric. Research **6**. 641—48. 24/7.) RÜHLE.

T. Brailsford Robertson und **L. A. Ray**, *Experimentelle Untersuchungen über Wachstum. I. Methoden.* Durch Abbildungen erläuterte Beschreibung von Käfigen, wie sie sich zur Züchtung von weißen Mäusen als geeignet erwiesen haben, nebst Angaben über die Reinigung der Käfige, über die Fütterung der Tiere, über die Natur der verabfolgten Nahrung, über die hinsichtlich Temp. und Feuchtigkeit zu beobachtenden Bedingungen, über Maßregeln zur Bekämpfung von Krankheiten und über zweckmäßige Verff. zur Erkennung und Wägung der einzelnen Tiere. (Journ. of Biol. Chem. **24**. 347—61. März. Berkeley. Univ. of California.) HENLE.

T. Brailsford Robertson, *Experimentelle Studien über Wachstum. II. Das normale Wachstum weißer Mäuse.* Bericht über die Gewichtszunahme weißer Mäuse, die in großer Zahl im Laboratorium gezüchtet und in regelmäßigen Zeitabständen von ihrer Geburt an bis zum Alter von 60 Wochen gewogen wurden. Einige Tiere wurden nach Ablauf einer bestimmten Beobachtungszeit getötet, und es wurde das Gewicht ihrer Schild- und Thymusdrüsen, sowie der Gehalt der Gewebe an alkohollösl. Phospholipoiden ermittelt. — Die erhaltenen Wachstumskurven gestatten eine Unterscheidung von drei Wachstumsphasen, deren jede dadurch gekennzeichnet ist, daß sie mit einer Periode langsamen Wachstums beginnt, daß darauf eine Periode raschen Wachstums folgt, und daß an diese wieder eine Periode langsamen Wachstums sich anschließt. (Journ. of Biol. Chem. **24**. 363—83. März. Berkeley. University of California.) HENLE.

T. Brailsford Robertson, *Experimentelle Studien über Wachstum. III. Der Einfluß des Vorderlappens der Hypophyse auf das Wachstum der weißen Maus* Junge, 4—5 Wochen alte weiße Mäuse, denen täglich 0,125 g frischer Substanz vom Vorderlappen der Hypophyse vom Ochsen verfüttert wurde, wuchsen von der 6. bis zur 20. Lebenswoche etwas weniger rasch, von der 20. bis zur 60. Woche aber merklich rascher als normal ernährte Kontrolltiere. (Journ. of Biol. Chem. **24**. 385—96. März. Berkeley. University of California.) HENLE.

T. Brailsford Robertson, *Experimentelle Studien über Wachstum. IV. Der Einfluß des Tethelins, des wachstumbeeinflussenden Prinzips des Vorderlappens der Hypophyse, auf das Wachstum der weißen Maus.* Durch Extraktion des getrockneten Gewebes vom Vorderlappen der Hypophyse vom Ochsen mit sd. A. u. Behandlung des alkoh. Extrakts mit Ä. wurde eine Substanz isoliert, deren Verfütterung an junge weiße Mäuse deren Wachstum in ähnlicher Weise beeinflußte wie die Verfütterung der Gesamtsubstanz vom Vorderlappen der Hypophyse. Die isolierte Substanz wird *Tethelin* genannt. (Journ. of Biol. Chem. **24**. 397—408. März. Berkeley. University of California.) HENLE.

T. Brailsford Robertson, *Die Isolierung und die Eigenschaften des Tethelins, des wachstumbeeinflussenden Prinzips des Vorderlappens der Hypophyse.* Zur Gewinnung des *Tethelins* werden die Vorderlappen von Ochsenhypophysen mit Na_2SO_4

u. $CaSO_4$ verrieben, das Gemisch getrocknet, mit sd. absol. A. extrahiert, der alkoh. Extrakt filtriert, eingedampft u. mit Ä. versetzt, worauf ein flockiger Nd. ausfällt. Nach dem Trocknen über H_2SO_4 stellt das Tethelin ein fast weißes Pulver dar, das sich bei 100—110° dunkel zu färben beginnt; es ist l. in W., A., Chlf., enthält ca. 1,4% P und 2,6% N, davon 1,2% Amino-N, und gibt beim Kochen mit Barytwasser Inosit. (Journ. of Biol. Chem. **24**. 409—21. März. Berkeley. University of California.) HENLE.

A. W. van der Haar, *Beiträge zur Pharmakologie der Saponine (Polyscias-Saponine).* Zu verschiedenen Zeiten entnommene Blätter von Polyscias nodosa liefern Saponine, deren Giftigkeit für Fische, Frösche und rote Blutkörper erhebliche Schwankungen zeigt. Außer individuellen Verschiedenheiten der Versuchstiere, die recht groß sein können (vielleicht mit der Jahreszeit schwankend), kommt neben dem Alter der Bäume, das von nicht erheblicher Bedeutung zu sein scheint, wesentlich die Tageszeit der Einsammlung in Betracht, was sich aus dem V. eines saponinspaltenden Enzyms in den Blättern erklärt, ferner die Zus. des Saponingemisches (Wirkungsunterschiede der einzelnen Fraktionen). Bei hämolytischen Verss. spielt auch das Alter des Blutes eine erhebliche Rolle. Bei Verss., die Polysciassaponine nach der Pb-Methode von KOBERT darzustellen, zeigte sich eine erhebliche Abnahme der Giftigkeit sowohl für Fische als für Blutkörper durch die Behandlung mit H_2S. Dabei geht die hämolytische Kraft viel schneller zugrunde als die Gesamtgiftwirkung. Die Saponine scheinen also nicht lediglich als Blutgifte zu wirken. (Biochem. Ztschr. **76**. 350—58. 30/9. [6/6.]) SPIEGEL.

R. H. Kahn, *Zur Frage nach der Wirkung der Delphininpräparate auf das Herz.* Offenbar sind die bisher unter dem Namen *Delphinin* zur Unters. gelangten, aus den Stephanskörnern dargestellten Präparate verschiedener Natur. Die curareartige Wrkg. konnte Vf. bei der Katze, ebenso wie beim Hund und Kaninchen finden. Die abweichenden Befunde von KISCH (Festschr. d. Akad. f. prakt. Med. Cöln. 1915. S. 374) sind auf verschiedene oder verschieden reine Substanzen zurückzuführen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **164**. 428—33. 29/6. Prag. Physiol. Inst. d. deutsch. Univ.) RONA.

Martin Jacoby, *Studien zur allgemeinen Vergiftungslehre. II. Über die Verhütung von Strukturvergiftungen, zugleich eine Methodik zur biochemischen Ermittlung kleiner Substanzmengen.* (I. vgl. S. 833.) Die Strukturvergiftung roter Blutzellen durch $HgCl_2$ oder $CuSO_4$, die sich durch Hämolyse kundgibt, läßt sich durch Überführung der genannten Salze in Komplexverbindungen mittels KCN oder Glykokoll verhüten. Durch diese Eigenschaft gelingt die quantitative Best. kleinster Mengen der schützenden Substanzen. Man titriert z. B. KCN mit $HgCl_2$ unter Verwendung von Blutzellen als Indikator und von Lsgg. bekannten Gehaltes zum Vergleiche. (Biochem. Ztschr. **76**. 321—25. 30/9. [30/5.] Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses Moabit.) SPIEGEL.

R. Kudicke und **H. Sachs**, *Über die Wirkung des Cobragiftes auf das Lecithin.* Die Befunde von DELEZENNE und LEDEBT (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 1101; C. **1913**. I. 313) weisen auf eine Bedeutung der Ca-Salze des Serums für die Giftwirkung, bezw. Entgiftung des Cobragiftlecithids hin. Zur Prüfung wurden Verss. mit $CaCl_2$-Lsg. angestellt. Es ergab sich, daß in der Tat schon recht kleine Mengen die Lsg. von Hammelblutkörpern durch Cobragift in Ggw. von Lecithin zu beschleunigen und zu verstärken vermögen. Die Lsg. von Meerschweinchenblut durch Cobragift allein wird durch mittlere Mengen $CaCl_2$ in der gleichen Weise beein-

flußt, durch größere aber nicht unerheblich gehemmt. Die Förderung gilt hier aber nur bei Verdünnung des $CaCl_2$ durch physiologische NaCl-Lsg.; verwendet man an deren Stelle physiologische $CaCl_2$-Lsg., so bleibt die Hämolyse durch Cobragift allein völlig aus. In Ggw. von Lecithin zeigt sich auch hierbei in der Regel ein verstärkender Einfluß des $CaCl_2$, gelegentlich aber bei größeren Cobragiftmengen anfangs stärkere Hämolyse in NaCl- als in $CaCl_2$-Lsg., und bei kleinen Lecithinmengen ist dies auch im Endergebnis der Fall. — Das isolierte Cobragiftlecithid ist nur in konz. Lsg. kochbeständig, während verd. Lsgg. beim Kochen an hämolytischer Wirksamkeit verlieren. Diese Labilität wird durch Zusatz von $CaCl_2$ erheblich verstärkt. Das gleiche gilt bzgl. der Einw. von Cobragift auf das Lecithid; diese hat bei größeren Mengen des Giftes eine vollständige Inaktivierung zur Folge, und in Ggw. von $CaCl_2$ genügen dazu viel geringere Mengen des Giftes. — Die Verss. sprechen, im Sinne von Delezenne und Ledebt, dafür, daß die fermentative Fettsäureabspaltung aus dem Lecithin durch das Cobragift über eine stark hämolytische Zwischenstufe (das Lecithid von Kyes) schließlich zu einem hämolytisch unwirksamen Endprodukt führt, und daß beide Phasen des fermentativen Vorgangs, besonders aber die letzte, durch die Ggw. von Ca-Salzen begünstigt werden. (Biochem. Ztschr. **76**. 359—76. 30/9. [12/6.] Frankfurt a. M. Kgl. Inst. f. experiment. Therapie.)
Spiegel.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Jaiser, *Über die Verwendung von Stickstoff zur Anaerobenzüchtung und über die Aufbewahrung von Anaerobenkulturen.* Vf. benutzt einen App. zur Aufnahme von 5—6 Kulturröhrchen nach Art des von Novy angegebenen, aber mit einem in den Stöpsel eingeschmolzenen Hahntrichter zur Aufnahme von KOH (Hersteller Aug. Deckert in Stuttgart). Nachdem durch das mit 1 g Pyrogallol, wenig W. und den beimpften Kulturröhrchen beschickte Gefäß 2—3 Min. ein schwacher Strom von O-freiem N_2 aus einer Bombe geleitet wurde, wird die KOH (ca. 15 ccm 1:10) zugelassen, die Bombe geschlossen und durch Drehen des Stopfens das Gefäß abgeschlossen, das nun für den Brutschrank fertig ist. Auf diesem Wege wurden Oberflächenkulturen der bekanntesten Anaerobier angelegt. Bei allen war schon nach 24 Stdn. Wachstum makroskopisch festzustellen, und in kürzester Zeit B. von Sporen eingetreten. — Zur Aufbewahrung werden so gewonnene Kulturen in zuckerfreier Bouillon (2—3 ccm) nach der Sporenbildung in größere und stärkere Reagensgläser ohne Rand verbracht, in denen sich eine untere Asbestschicht mit KOH und eine darüber lose eingestopfte befindet, auf die nach Austreiben von Luft durch Erhitzen unmittelbar vorher Lsg. von Pyrogallol gebracht wurde. Dann wird ein gut passender Korkstopfen, zweckmäßig vorher mit h. W. behandelt, soweit wie möglich eingedreht, parallel dem oberen Glasrand abgeschnitten und mit einer Brolonkapsel (Chem. Fabrik Heyden A.-G.) überzogen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **78**. 309—11. 30/9. Stuttgart. Bakteriol. Lab. des städt. Krankenhauses [Katharinenhospital].)
Spiegel.

Florus Gelhaar, *Vergleichende Untersuchungen über den Wert der Kongorotnährböden von Liebermann, Acél und Schmitz für die Züchtung von Typhusbakterien aus Stuhl und Urin.* Die genannten Nährböden, sowie weitere Modifikationen derselben wurden mit Chinablaunährböden nach Bitter verglichen. Die Farbkontraste bei Verwendung von Kongorot werden keineswegs schärfer, eher weniger scharf gefunden als bei Verwendung von Chinablau. Will man Kongorotnährböden gebrauchen, so empfiehlt sich der Zusatz des Farbstoffes in der von Liebermann

und ACÉL angegebenen Menge (0,3 g auf 100 ccm), die von SCHMITZ empfohlene Herabsetzung auf die Hälfte gibt zu schwache Rk. Dagegen ist der Zusatz in Substanz zur Vermeidung unnötiger Verdünnung zu empfehlen. Der Zusatz von 0,6% Kaffein (SCHMITZ) hemmt auch Typhuserreger im Wachstum. Auch ohne diesen Zusatz leistet der von SCHMITZ angegebene Blutbrühe-Serum-Kongorotagar nichts besseres als der Originalnährboden von LIEBERMANN und ACÉL. Leistungsfähiger als beide bzgl. Isolierung der Typhusbakterien aus Stuhl und Urin sind die Chinablaunährböden, für deren Herst. man aber auch zweckmäßig Blutkuchenbrühe mit 0,3% Fleischextrakt verwendet. Vorzüglich zur Unterscheidung von Angehörigen der Typhus-Coligruppe ist auch SEITZsche Molke (Ztschr. f. Hygiene u. Infekt.-Krankh. **71**. 405; C. **1912**. II. 1301) mit Chinablau als Indikator. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **78**. 312—20. 30/9. Kiel. Hygien. Inst.) SPIEGEL.

Hans Euler und **Harald Hammarsten**, *Zur Kenntnis der Gärungsaktivatoren.* Es ist bis jetzt nicht festgestellt, ob durch die Stoffe, die Gärung durch lebende Hefe beeinflussen, das System der Gärungsenzyme, bezw. die Gärungsreaktion beeinflußt werden oder die Wachstumsvorgänge, besonders die B. von Eiweiß. Verss. über die Beeinflussung des Wachstums sind schwierig, wenn man nicht mit großen Hefemengen arbeiten und doch günstige Ergebnisse, wie bei der Arbeit im Großen, gewinnen will. Es wurde dieses Ziel mit folgender Versuchsanordnung angestrebt: Die Gärung erfolgte in 1,5 l-Flaschen mit 200 g Lsg. und 5 g Oberhefe (Brennereihefe). Aus einer am Boden liegenden Röhre, am besten aus Kautschuk, wurde durch zahlreiche Öffnungen mit KOH gewaschene und wieder mit W.-Dampf gesättigte Luft durch die Lsg. geblasen. Der austretende Luftstrom ging durch ein Rohr mit $CaCl_2$ und zwei hintereinander geschaltete GEISSLERsche KOH-App.; nach gewissen Zeiten wurden die Absorptionsapparate mit Hilfe von T-Rohr und Hähnen ausgewechselt. Nach 5 Stdn. wurde der Inhalt des Gärgefäßes entleert, die Hefe abgetrennt (zweckmäßig durch Absaugen auf Büchnertrichtern mit starkem Filtrierpapier), auf Tonplatten, dann bei 100° getrocknet und gewogen; in entsprechender Weise wurde das Trockengewicht von 5 g der Ausgangshefe bestimmt. — Die bisherigen Verss. ergaben, daß die Einflüsse von Formiat und von Phosphat bei verschiedener Rk. auf die Gärungsgeschwindigkeit nicht mit der Wrkg. auf das Wachstum parallel gehen. (Biochem. Ztschr. **76**. 314—20. 30/9. [27/5.] Stockholm. Biochem. Lab. der Univ.) SPIEGEL.

Philalethes Kuhn und **Marzell Jost**, *Erneuerungsverfahren für gebrauchte Agarnährböden.* Es werden Vorschriften zur Regenerierung von gebrauchtem Endonährboden und Malachitgrünagar mitgeteilt. Das Verf. beruht auf dem Prinzip, die Anilinfarbstoffe in die entsprechende Base überzuführen, diese in alkal. Lsg. zu oxydieren und das farblose Oxydationsprodukt mit Hilfe von Eponit oder Tierkohle aus dem Nährboden zu entfernen. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1388—89. 26/9. Straßburg. Inst. f. Hygiene u. Bakteriol. der Univ. Abt. f. Typhusbekämpfung.) BORINSKI.

A. Blanchetière, *Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution gewisser Derivate der Aminosäuren und deren Verhalten gegenüber den Bakterien.* Nach den Beobachtungen des Vfs. wird *Asparagin* in einer Nährlsg. aus 5 g NaCl, 1 g Na_2HPO_4, 1 g K_2HPO_4, 5 g Asparagin u. W. ad 1000 ccm durch den FLÜGGEschen fluorescierenden Bacillus in erheblichem Maße in *Bernsteinsäure* verwandelt. So lieferten 2 l der obigen Nährlsg. über 3 g der genannten Säure. EMMERLING u. REISER haben dagegen die B. von Fumarsäure an Stelle von Bernsteinsäure beobachtet. Diese verschiedenen Ergebnisse lassen sich in folgender Weise er-

klären. Bei der Einw. der Mikrobe auf die Aminosäure entsteht zunächst eine α-Ketosäure, die auch, sei es, daß gewisse Rassen der Mikrobe vorzugsweise auf die Keto-, andere wieder auf die Enolform der S. reagieren, sei es, daß die Enolform in Nährlsgg. gewisser Zus. beständiger ist als in solchen anderer Zus., in der Enolform reagieren kann. In diesem Sinne führt die Reduktion der Ketoform zunächst zur Äpfelsäure u. weiterhin zur Bernsteinsäure:

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH + H_2 = COOH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH,$$
$$COOH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH + H_2 = H_2O + COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH,$$

während die Enolform bei der Reduktion in eine ungesättigte S., u. zwar in die Fumarsäure — eine B. von Maleinsäure wurde nicht beobachtet — übergeht:

$$COOH \cdot CH : COH \cdot COOH + H_2 = H_2O + COOH \cdot CH : CH \cdot COOH.$$

Den Übergang der α-Aminosäure in die α-Ketosäure erklärt man bekanntlich durch die B. eines Zwischenprod., eines Iminosäurehydrats:

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH + O = COOH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(NH_2) \cdot COOH.$$

Aus diesem Zwischenprod. läßt sich die B. der Enolform wie die der Ketoform leicht ableiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 206—9. [21/8.*].) Düsterbehn.

F. Löhnis und **N. R. Smith**, *Lebenskreislauf der Bakterien.* (Vorläufige Mitteilung.) Die früher von Löhnis und Hanzawa (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **42**. 1; C. **1915**. I. 559) bei Azotobacter gemachten Beobachtungen verschiedener, durch Wechsel der Ernährungsbedingungen ineinander überführbarer Entwicklungsformen werden an 24 weiteren Stämmen von *Azotobacter* bestätigt und erweitert. Es ergab sich nun ferner durch Unters. von 18 Stämmen anderer Bakterien aus den verschiedensten Gruppen, daß die Erscheinung wohl als allgemeine zu betrachten ist, daß der Lebenslauf dieser Organismen nicht weniger kompliziert ist als der anderer. Damit gehen auch ebenso große Veränderungen der physiologischen Eigenschaften einher. Die Beobachtungen, nur summarisch wiedergegeben und durch eine Anzahl von Tafeln erläutert, führen zu dem Schlusse, daß die Bakterien abwechselnd in einem organisierten und einem amorphen Zustande leben. Der letzte wird als „symplastischer" bezeichnet; die vorher in gesonderten Zellen eingeschlossene lebende Substanz erfährt eine völlige Mischung, entweder durch vollständige Zerstörung sowohl von Zellwand als von Zellinhalt oder, indem der Inhalt vieler Zellen unter Hinterlassung der leeren Zellwände „zusammenschmilzt". Im ersten Falle wird ein leicht färbbares, im zweiten ein nichtfärbbares „Symplasma" erzeugt. Aus diesem Zustande entstehen stets zunächst „Regenerationseinheiten", aus diesen, nach Zunahme des Umfanges, „Regenerationskörper", die schließlich durch Keimung oder Streckung zu Zellen von n. Gestalt werden, zuweilen aber auch zeitweilig zum symplastischen Zustande zurückkehren. — Außer der B. von Symplasma wurde auch eine Art von Zwischenwirkung zwischen den Zellplasmen beobachtet, nämlich direkte Vereinigung von zwei oder mehr Individuen; die physiologische Bedeutung dieser „Konjunktion" bleibt noch zu klären. — Alle Bakterien vermehren sich nicht nur durch Spaltung, sondern auch durch B. von „Gonidien", die gewöhnlich erste Regenerationskörper oder gelegentlich Exosporen werden, zuweilen direkt zu vollausgebildeten Zellen auswachsen, aber auch in den symplastischen Zustand übergehen können. Sie werden entweder durch teilweise oder vollständige Auflösung der Zellwand frei oder entwickeln sich noch in Verb. mit der Mutterzelle; im zweiten Falle kann die Wand unverletzt bleiben oder durch die wachsenden Gonidien, die zu Knospen oder Zweigen werden, durchbrochen werden. Einige Gonidien sind filtrierbar. Sie liefern neue

Bakterien auch entweder direkt oder durch Vermittlung des symplastischen Zustandes. (Journ. of Agric. Research **6**. 675—702. Dep. of Agric. 31/7. Bureau of Plant Industry.) SPIEGEL.

E. Gildemeister, *Über Variabilitätserscheinungen des Typhusbacillus, die bereits bei seiner Isolierung aus dem infizierten Organismus auftreten.* In einer nicht geringen Reihe von Fällen fanden sich bereits bei der Isolierung auf den Blauplatten Kolonien des Typhusbacillus, die von normalen im Aussehen in verschiedener Weise abwichen, stets aber Zeichen von Wachstumshemmung aufwiesen. Sie traten teils neben n. Kolonien, teils ausschließlich auf. Dieses Verhalten, das in der Praxis die eingehendere Unters. auch atypischer Kolonien behufs Sicherung der Diagnose fordert, steht im Einklang mit den von Vf. und BAERTHLEIN früher bei Cholera-, Ruhr- u. Paratyphus B-Bacillen gemachten Erfahrungen. Die atypischen Kolonieformen gleichen zum großen Teil solchen, die in Ausstrichen aus alten Kulturen der betreffenden Bakterienarten beobachtet wurden. Dies stützt die Auffassung von BAIL, daß es sich um Entfaltungen der in der Natur der betreffenden Art begründeten Veränderungsbreite handelt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **78**. 209—25. 30/9. Posen. Kgl. Hygien. Inst. u. bakt. Abt. d. hyg.-chem. Untersuchungsstelle beim Sanitätsamt V. Armeekorps.) SPIEGEL.

A. T. Schuscha, *Über die Einwirkung von Petroläther auf Typhus-, Paratyphus- und Colibakterien.* Die Ergebnisse von BIERAST (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **74**. 348; C. **1915**. I. 385) u. von HALL (Berl. klin. Wchschr. **52**. 1326; C. **1916**. I. 314) werden bestätigt. Die Empfindlichkeit der einzelnen Coliarten, namentlich der im Stuhl vorkommenden, ist recht verschieden, die von Typhus und Paratyphus jedenfalls so viel geringer, daß bei Anwendung des Verf. nach HALL ihre Isolierung aus Gemischen mit Coli stets gelang, auch wenn das ursprüngliche Verhältnis 1 : 1000 war, u. der Nachweis im Stuhl von Bacillenträgern wiederholt gelang. Da indessen die Vorteile des neuen Verf. erst auf Grund größerer Untersuchungsreihen endgültig festgestellt werden können, empfiehlt sich zunächst seine Verwendung neben dem gewöhnlichen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **78**. 226—31. 30/9. Zürich. Hygien. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Hans Landau, *Über die Gramfestigkeit von Diphtherie- und diphtherieähnlichen Bacillen und ihre differentialdiagnostische Bedeutung.* Eine Nachprüfung des von LANGER und KRÜGER (S. 192) angegebenen Verf. zur Unterscheidung von Diphtherie- und Pseudodiphtheriebacillen mittels einer verlängerten Gramfärbung hat bestätigt, daß bei Innehaltung der angegebenen Färbzeit die echten Diphtheriebacillen vollständig entfärbt sind, während die Pseudodiphtheriebacillen die Färbung festhalten. Vf. macht aber darauf aufmerksam, daß er der Leptothrix nahestehende Bakterienarten gefunden hat, die zuweilen den echten Diphtheriebacillen sehr ähnlich sind, aber dabei noch weniger gramfest sind als diese. Andererseits finden sich zuweilen auch echte Diphtheriebacillen, die eine übernormale Gramfestigkeit besitzen. Die verschiedene Gramfestigkeit von Diphtherie- und Pseudodiphtheriebacillen kann darum nicht als spezifisches Unterscheidungsmerkmal betrachtet werden. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 1128—29. 9/10. Berlin. Kgl. Inst. für Infektionskrankheiten „ROBERT KOCH".) BORINSKI.

M. Nicolle, E. Debains und **G. Loiseau**, *Studien über den Shigaschen Bacillus.* Es werden eigene Unterss. an 8 Stämmen beschrieben u. nach ihnen u. nach den Angaben anderer folgende Charakteristik gegeben: Unbeweglicher Bacillus, entfärbbar nach dem Verf. von GRAM. Die Kulturen entwickeln einen eigenartigen

Geruch nach Kastanienblüten. Kolonien auf Agar erinnern an die des EBERTHschen Bacillus, sind aber üppiger, ebenso das Wachstum in Nährbrühe. Wenn die Fl. mäßig alkal. (gegen Lackmus) bleibt, kann man B. eines Hautringes an der Oberfläche beobachten; wird sie neutral (gegen Phenolphthalein), so entwickelt sich ein Schleier, der seine größte Ausbildung nach 5—10 Tagen erreicht, u. der, wenn man ihn zum Niedersinken bringt, sich mehrmals erneuern kann. Auf Kartoffel leichter, cremefarbiger Belag. Gelatine wird nicht verflüssigt. Wie der EBERTHsche Bacillus verhält sich der SHIGAsche in Molke, Zuckerbouillon, Zuckeragar mit Neutralrot, Lactoseagar mit Lackmus. Er rötet stark Glucoselackmusagar, vergärt aber weder Mannit, noch Maltose, noch Saccharose. Er bildet kein Indol und schwärzt Pb-haltigen Agar nicht. Ferner besitzt er besondere Neigung zur Autolyse. Praktisch ohne Virulenz, erzeugt er ein Toxin, das beim Kaninchen charakteristische Erscheinungen und Schädigungen hervorruft, gegen Wärme und namentlich gegen S. sehr widerstandsfähig ist. Stämme ohne Fähigkeit zur B. von Gift haben Vff. nicht beobachtet. Ein sehr wirksames Antitoxin läßt sich vom Pferde nach subcutaner Einführung von Bacillenextrakten gewinnen. (Ann. Inst. Pasteur **30**. 363—82. August.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Theodor Paul, *Beziehung zwischen saurem Geschmack und Wasserstoffionenkonzentration.* Bei ein und derselben S., z. B. HCl, kann man den Grad der Verdünnung durch den Geschmack unterscheiden. Beim Vergleich verschieden starker SS. haben die gleich sauer schmeckenden Lsgg. nicht die gleiche H-Ionenkonzentration, sondern die Lsgg. der schwächeren SS. schmecken verhältnismäßig zu sauer. Die Konzz., bei denen der saure Geschmack noch wahrnehmbar ist, liegen bei sauren Na-Salzen aliphatischer SS. zwischen 0,01—0,0025 Mol. in 1 l Lsg., während die Konzz. der H-Ionen in diesen Lsgg. im Verhältnis 1 : 70 schwanken. Verhältnismäßig einwandfrei läßt sich die Beziehung zwischen saurem Geschmack und H-Ionenkonz. beim *Wein* feststellen. Es ist dem Vf. gelungen (vgl. Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **29**. 218; C. **1908**. II. 1457), den Wein durch Hinzufügen ber. Mengen *Dinatrium-* u. *Dikaliumtartrat* nach Belieben stufenweise zu entsäuern. Die Entsäuerung, d. h. die Verminderung der H-Ionen kommt dadurch zustande, daß ein Teil der H-Ionen dazu verbraucht wird, um die mit den Salzzusätzen hinzukommenden sek. Weinsäureionen, ($C_4H_4O_6''$), in prim. Weinsäureionen, ($C_4H_5O_6'$), überzuführen. Mit einigen Weinen, die durch Zusatz der Tartrate in verschiedenem Grade entsäuert wurden, vorgenommene Geschmacksproben ergaben, daß der saure Geschmack der Weine ihrem Säuregrad, d. h. der H-Ionenkonz., parallel läuft. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2124—37. 23/9. [14/8.] Lab. f. angew. Chem. Univ. München.) SCHÖNFELD.

Max Rubner, *Untersuchungen über die Zusammensetzung einiger Wurzelgewächse.* Die Hauptaufgabe der Unterss. war einmal die Feststellung der Menge und Art der Zus. der Zellmembranen einiger Wurzelgewächse, dann die Trennung zwischen den Mengen der leicht aus den Zellen austretenden Saftanteile von dem fester zurückgehaltenen und deren Zus. Dabei wurden namentlich die furfurolbildenden Substanzen (Pentosen oder Pentosane) einer näheren quantitativen Prüfung unterzogen. Kartoffel. Untersucht wurden im Frühjahr 1915 erhältliche alte Kartoffeln mit 24,94% Trockensubstanz; Gehalt der Trockensubstanz an Pentosen 6,24% (davon 45,2% Methylverbb.) 100 Teile enthalten 53 g Saft. Bis 60° ist ein Auspressen des W. noch möglich, dann fällt die Menge des Preßsaftes. Der Preß-

saft enthält den größten Teil des N der Kartoffel und einen großen Teil der Asche, gering ist die Menge der Pentosen. — Zus. der Zellmembranen des Parenchyms für 100 organische Substanz 40,72 Cellulose, 5,55 Pentosane, 53,73 Rest. — Von 100 Gesamtpentosen sind 20,0 in den Zellmembranen, 5,01 im Zellsaft, 74,99 im Rest. — Kartoffelschalen. In 100 Teilen aschefreier Kartoffelschalen sind 51,87 Reincellulose, 8,55 Pentosane, 39,58 Rest. — Gelbe Rüben (Möhren), mit 10,77% Trockensubstanz, 4,57 bezw. 3,51% Asche der Trockensubstanz; 8,65% Pentosen im ganzen, 26,4% asche- und proteinfreie Zellmembran, 1,23% N, 0,6% Fett. In 100 organischer Zellmembran ist 42,42 Cellulose, 22,31 Pentosan, 35,27 Rest. Sie gaben pro kg 669 g Preßsaft bei 300 Atm. Druck; 47% der leichter verdaulichen Stoffe gehen in den Preßsaft über. Verteilung der Pentosen in 100 Trockensubstanz: 76,65 in den Zellmembranen, 11,6 im Saft, 12,85 nicht auspreßbare Pentosen. — Meerrettig. In 100 trockenem Meerrettig waren 11,8 Reincellulose, 7,2 Asche, 92,8 Organisches, 10,49 Pentosen, 26,37 organische Zellmembran mit 7,31 Pentosen, 1,81 N, 0,51 Ätherextrakt. — Zus. der Zellmembran 44,74% Cellulose, 24,57% Pentose, 30,69% Rest. Verteilung der Pentosen: in den Zellmembranen 75,4%, im Saft 6,0%, nicht auspreßbar 18,6%. — N-freie Extrakte bei den Möhren 59,60%, beim Meerrettig 54,6%, Zellmembran 26,4%. — Schwarzwurzel. Zus. der Zellmembran (aschefrei) 47,03% Reincellulose, 24,15 Pentosane, 28,82% Rest. N-Gehalt der Trockensubstanz 1,95%, Gehalt an Ätherextrakt 1,35%. — N-Gehalt, Asche und Pentosen waren in % in Kohlrüben 1,18, 4,79, 8,08; in roten Rüben 1,31, 5,56, 6,84; in Teltower Rüben 2,98, 7,69, 8,11. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1915**. 193—218.)

RONA.

Max Rubner, *Untersuchungen über die Zusammensetzung einiger Blattgemüse.* Spinat. Wesentliche Unterschiede im Pentosengehalt des Blatt- und des Wurzelteiles sind nicht vorhanden; beide sind gleich saftig. 100 Teile der Trockensubstanz enthalten 16,42 Asche, 83,58 Organisches, 5,02 N, 8,86 Pentose, 10,69 Cellulose (asche- und pentosanfrei), 26,57 Zellmembran (asche- und proteinfrei), 3,31 Fett. Vom Protein 47,8% in der Zellmembran. — Zus. der proteinfreien Zellmembran in %: 40,23 Cellulose, 24,42 Pentosan, 35,35 Rest. — 1 kg Spinat lieferte bei 300 Atm. 740 ccm Saft; 1/5 der organischen Substanz geht in den Saft über. Verteilung der Pentosen in 100 Trockensubstanz: in der Zellmembran 82,7, 4,3 in Saft. — Kopfsalat. 100 Teile der Trockensubstanz enthalten: 13,62 Asche, 86,38 Organisches, 8,75 Gesamtpentosen, 14,13 Cellulose (asche- und pentosanfrei) 32,67 Zellmembran (asche- und proteinfrei), 3,89 N, 4,46 Rohfett. — In 100 Teilen Zellmembran sind: 43,25 Cellulose, 20,26 Pentosane, 36,49 Rest. — Preßsaft bis 700 ccm pro kg mit 22,5% der Nährstoffe. — Pentosen in den Zellmembranen 85,26%, im Saft 3,29%. — Fast die Hälfte dieser Nahrungsgruppe besteht nur aus Zellmembran; es verhält sich in dieser Hinsicht Salat etwa wie der Spinat. — Brunnenkresse. In 100 Trockensubstanz sind: 10,43 Asche, 89,57 Organisches, 2,88 N, 5,03 Gesamtpentosen, 13,53 Zellmembran (asche- und proteinfrei), 5,68 Cellulose (asche- und pentosanfrei). In 100 organischer Zellmembran sind in % 41,95 Cellulose, 15,49 Pentosane, 42,59 Rest. — Wirsingkohl. In 100 Seilen Trockensubstanz 6,33 Asche, 93,77 Organisches, 4,11 N, 9,63 Gesamtpentose, 27,44 Zellmembran (proteinfrei), 10,69 Reincellulose, 0,6 Fett. — In 100 Teilen Zellmembran 41,76 Cellulose, 23,48 Pentosane, 34,76 Rest. — Der Preßsaft von saurer Rk., stark nach Mercaptan riechend, betrug 700 ccm pro 1 kg und enthielt reichlich Eiweiß und Salze. Pentosen für 100 Trockensubstanz 76,95 in den Zellmembranen, 13,39 im Saft. — N-freier Extrakt 42,72%. — Blumenkohl. In 100 Trockensubstanz 8,32 Asche, 91,08 Organisches, 11,33 Gesamtpentosen, 14,28 Cellulose (asche- und pentosanfrei), 32,61 Zellmembran (asche- und proteinfrei), 0,8 Äther-

xtrakt. In 100 Zellmembran 43,79 Reincellulose, 22,11 Pentosane, 34,1 Rest. — ro kg 640 ccm Preßsaft, reich an Salzen und organischer Substanz. Pentosen in)0 Teilen trocken: 72,55 in den Zellmembranen, 9,63 im Saft. — N-freier Ex- akt 27,49%. — Grünkohl. In 100 Teilen Trockensubsanz 11,5 Asche, 88,5 Orga- isches, 10,64 Gesamtpentosen, 10,4 Cellulose (asche- und pentosanfrei), 25,86 Zell- ıembran (asche- und proteinfrei), 5,33 N, 3,22 Fett. — In 100 reiner Zellmembran),22 Cellulose, 26,71 Pentosane. Von den Pentosen sind 73,59% in der Zell- ıembran. — N-freier Extrakt 26,1%. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGEL- ANN]. Physiol. Abt. **1915**. 219—39.) RONA.

Max Rubner, *Untersuchungen über die Zusammensetzung einiger Obstarten.* .pfel, von Kernhaus und Schale befreit. In 100 Teilen trockener Äpfel war: ,03 Pentosen, 6,66 Reincellulose, 11,75 Zellmembran (asche- und proteinfrei). ellmembran (aschefrei): 56,68 Cellulose, 21,7 Pentosane, 21,62 Rest. Auf 100 Teile ıschefreier Zellmembran der Äpfelschalen kommen 65,02 Cellulose, 18,43 Pen- ıosane, 16,55 Rest. — Aus 1 kg Äpfelmasse wurden bei 300 Atm. 630 ccm aft erhalten; dieser ist sehr reich an Salzen, organ. Stoffen, arm an Pentosen. — 3,1% der Pentosen sind nicht an die Membran gebunden. Die Zus. einer zweiten .pfelsorte zeigte erhebliche Abweichung. Birnen (grüne Eßbirne). In 100 Tln. nd 2,11 Asche, 97,89 Organisches, 12,30 Pentosen, 7,21 Cellulose (asche- und entosanfrei), 24,35 Zellmembran (asche- und proteinfrei). In 100 Teilen Zellmem- ran 29,61 Cellulose (asche- und pentosanfrei), 34,86 Pentosane 35,53 Rest. Von en Pentosen sind 78,21% in der Zellmembran. — Haselnußkerne. In 100 rockensubstanz sind 2,57 Asche, 97,42 Organisches, 2,62 Pentosen, 2,02 Cellulose ısche- und pentosanfrei), 6,38 Zellmembran (asche- und proteinfrei), 3,11 N, 65,72 ett. — In 100 Teilen Zellmembran 31,66 Cellulose, 24,46 Pentosen, 43,88 Rest. — attelkerne. In 100 Teilen Trockensubstanz 1,0 Asche, 99,0 Organisches, 5,92 entosen, 49,23 Cellulose (asche- und pentosanfrei), 68,63 Zellmembran (asche- und roteinfrei), 1,77 N, 7,90 Fett. — 100 Teile Zellmembran enthalten 71,73 Cellulose, ,85 Pentosen, 25,42 Rest. In 100 Teilen Zellmembran des Kaffees sind 45,15 ,eincellulose, 6,59 Pentosan, 48,26 Rest. In 100 Teilen Zellmembran von Apfel- inenschalen sind 52,88 Cellulose, 27,82 Pentosane, 19,3 Rest. — In 100 Teilen ußschalen (trocken) sind: 1,36 Asche, 98,64 Organisches, 32,88 Pentosen, 36,68 ,eincellulose, 97,09 Reinzellmembran, 0,19 N, 0,36 Fett. (Arch. f. Anat. u. Phys. WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. **1915**. 240—56.) RONA.

Max Rubner, *Über die Verdaulichkeit der Zellmembranen des Spinats.* Verss. n Hunden über die Resorptionsfähigkeit des Spinats ergaben Verlust an Energie 2,05%, an Eiweißsubstanz 34,36%, an Pentosen insgesamt 52,95%, an Pentosen ı der Zellmembran 31,63%, an Zellmembran überhaupt 57,02%, an Cellulose 0,33%, an Restsubstanzen 56,01%. — Die Spinatzellmembran entspricht also urchaus in der Resorption nicht den vielfachen Behauptungen über ihre leichte ,esorbierbarkeit. Auffallend leicht sind die Pentosane angegriffen worden, recht :hwer die Cellulose. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. **915**. 257—64.) RONA.

Max Rubner, *Über die Verdaulichkeit der Zellmembranen der gelben Rüben.* ie an Hunden ausgeführten Resorptionsverss. ergaben einen Verlust von 69,93%. – Nur rund 30% des Energieinhaltes der gefütterten Zellmembran erscheinen ver- ertbar. Verluste waren an Pentosen überhaupt 54,07%, an Pentosen in der ellmembran 36,7%, an Zellmembran überhaupt 58,11, an Cellulose 84,38%, an estsubstanzen der Zellmembran 36,5%. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER- UBNER]. Physiol. Abt. **1915**. 265—71.) RONA.

Max Rubner, *Die Verdaulichkeit der Haselnußkerne.* In 100 Teilen Trocken substanz der Haselnüsse sind vorhanden: 2,57 Asche, 97,42 Organisches, 2,62 Pen tosen, 2,02 Cellulose (asche- u. pentosanfrei), 6,38 Zellmembran (asche- u. protein frei), 3,11 N, 65,72 Fett. — In 3tägigem Versuch erhielt ein Hund täglich 110 g Haselnüsse. — Der Verlust an Calorien betrug 0,79%. Die Eiweißstoffe waren gut aufnehmbar. Verluste an Gesamtpentosen waren 11,32%, an Cellulose 45,68% an Zellmembran 36,69%, an Pentosan der Zellmembran 13,41, an Restsubstanz der Zellmembran 43,61%. — Die Zellmembran der Haselnußkerne gehört zu den leichtest auflösbaren, namentlich sind deren Pentosane in weitgehendem Maße verdaulich. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. **1915**. 275 bis 280.) RONA.

Max Rubner, *Versuche über die Verdaulichkeit der Haselnußschalen.* Die Unters. (am Hund) über die Verdaulichkeit möglichst fein pulverisierter *Haselnußschalen* bringt den Beweis (Näheres vgl. Original), daß auch diese steinharten Massen im Darmkanal angegriffen werden u. fast nicht weniger als die Zellmembran der feinsten u. zartesten Gemüse. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. **1915**. 281—85.) RONA.

Max Rubner, *Die Zusammensetzung der Steinpilze und ihre Verdaulichkeit.* Getrocknete Steinpilze enthielten in 100 Teilen 7,94 Asche, 92,06 Organisches, 2,51 Pentosen, 7,26 Cellulose (asche- u. pentosanfrei), 12,13 Zellmembran (asche- u. proteinfrei), 4,86 N, 4,05 Fett. In 100 Teilen Zellmembran sind 57,19 Cellulose, 4,51 Pentosan. — Verdauungsvers. am Hund ergab an Verlust der organischen Substanzen 35,75%; fast so groß ist der N-Verlust. Die Unverdaulichkeit hängt hier ähnlich wie bei der Kleie mit dem Einschluß wertvoller Nahrungsbestandteile in der unverdaulichen Zellhülle zusammen. Der Verlust an Pentosen betrug 70,43%, an Pentosen in der Zellmembran 100%, an Zellmembran 74,28%, an Cellulose 68,65%, an Restsubstanz der Zellmembran 73,71%. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. **1915**. 286—94.) RONA.

H. Serger, *Zur Fabrikation, Wertbestimmung und Verwertung von Dörrgemüse.* Beschreibung einiger Anlagen zur Herst. von Dörrgemüse. (Konserven-Industrie **1916**. [7/10.] 18 Seiten. Sep. vom Vf.) SCHÖNFLLD.

H. Serger, *Schweflige Säure als Vorkonservierungsmittel für Fruchtmark.* Vf. berichtet über die bei der Vorkonservierung von Fruchtmark mit SO_2 gemachten Beobachtungen. Der „Säurerückgang", d. h. das scheinbare Verschwinden des SO_2 bei der Lagerung von Obstmark war bei den einzelnen unters. Fruchtarten verschieden. Am meisten SO_2 beanspruchen Erdbeeren und Himbeeren, danach Johannisbeeren und Äpfel, am wenigsten Kirschen. Über die Weiterverarbeitung von mit SO_2 vorkonserviertem Fruchtmark s. im Original. Durch den Zusatz von SO_2 werden gefärbte Obstmarke entfärbt. Nach Entfernung des SO_2, bezw. beim Kochen des Markes zu Marmelade kehrt aber die Farbe wieder. Aroma und Geschmack werden nicht verändert. (Konserven-Industrie **1916**. [2/10.] 8 Seiten. Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

H. A. Allard, *Einige Eigenschaften des Virus der Mosaikkrankheit des Tabaks.* Die eingehend beschriebenen Verss. führen zu dem Schlusse, daß diese Krankheit nur nach Stattfinden einer Infektion auftritt, und daß weder Enzyme noch andere normale Bestandteile des Saftes gesunder Tabakpflanzen als Ursachen dieser Krankheit betrachtet werden können. Als Ursache kommt ein besonderer Stoff in Frage;

da dieser in hohem Maße ansteckend wirkt und befähigt ist, sich unbeschränkt auf dafür empfindliche Pflanzen zu übertragen, so liegt Anlaß zu der Vermutung vor, daß es sich hier um einen ultramikroskopischen Krankheitserreger handelt. (Journ. of Agric. Research **6**. 649—74. 24/7.) RÜHLE.

Karl Windisch, *Hopfen des Jahres 1915.* Bericht über die Untersuchungsergebnisse von 37 Hopfen. (Wochenschrift f. Brauerei **33**. 322—24. 7/10. Hohenheim.) SCHÖNFELD.

Medizinische Chemie.

O. Schumm, *Hämatin als pathologischer Bestandteil des Blutes.* Im Anschluß an frühere Arbeiten (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **87**. 171; C. **1913**. II. 1617.) hat Vf. an weiteren zahlreichen Krankheitsfällen das Blut auf Hämatingehalt untersucht und gefunden, daß starke positive Rkk. vorwiegend bei einzelnen Vergiftungen, bei Schwangerschaftseklampsie, bei Sepsis durch den Bac. phlegm. emphys., perniciöser Anämie, extrauteriner Schwangerschaft, Lungeninfarkt auftreten, also bei solchen Zuständen, die mit einer, der Art, dem Umfange oder dem Orte nach abnormen Zers. von roten Blutkörperchen verbunden sind. Die Beziehungen zwischen dem Auftreten von Methämoglobin, Hämatin u. Bilirubin im Blutserum sind noch nicht geklärt. Der Farbstoffgehalt von Serum und zugehörigem Harn stimmen in manchen Fällen im wesentlichen überein; sehr oft bestehen aber durchgreifende Unterschiede. (Ztschr. f. physiol. Ch. **97**. 32—52. 31/3. [28/2.] Chem. Laboratorium des allgemeinen Krankenhauses Hamburg-Eppendorf.) PFLÜCKE.

A. Kirch, *Ein Beitrag zur Klinik der Urobilinurie.* Es wurde beobachtet, daß im Anschluß an Salvarsaninjektionen zuweilen eine Urobilinurie auftritt, die transitorischer Natur ist und als Symptom einer reversiblen Parenchymschädigung der Leber angesehen werden kann (Wien. klin. Wchschr. **29**. 1238—39. 28/9. Krems a. d. D. K. K. Reservespital.) BORINSKI.

As. Zlataroff, *Über eine neue Art von Glucosurie: Glucosomethylpentosurie.* Im Harne eines an schwerer Diabetes mellitus leidenden Kranken wurden 1,99% *Rhamnose* neben einem Gehalt von 8,8% Glucose nachgewiesen (Ztsch. f. physiol. Ch. **97**. 28—31. 31/3. [26/2.] Chem. Institut der Universität u. Kgl. Bakteriolog. Institut in Sofia.) PFLÜCKE.

W. Stepp, *Zur Kenntnis des Zuckerabbaus beim Diabetes mellitus.* Im Blut von Diabetikern, das mit Phosphorwolframsäure enteiweißt war, wurde der sogenannte Restkohlenstoff bestimmt, um so bei gleichzeitiger Blutzuckerbest. einen Überblick über die Verteilung des Kohlenstoffes auf zucker- und nicht zuckerartige Substanzen zu erhalten. In der Mehrzahl der Fälle ging der Restkohlenstoff nicht in dem Maße in die Höhe, wie man nach der Erhöhung des Blutzuckers erwarten würde. Das Verhältnis von Zucker- zu Nichtzucker-Kohlenstoff ist beim Diabetiker demnach ganz anders als in der Norm. In einem Falle hatte der Zuckerkohlenstoff einen höheren Wert als der gesamte Restkohlenstoff. Offenbar sind außer Glucose noch ein oder mehrere reduzierende Substanzen vorhanden, die entweder ein stärkeres Reduktionsvermögen oder einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt als Glucose haben. Die aus Blut durch Reduktionsmethoden gewonnenen Werte sind nicht ohne weiteres als Zucker zu nehmen. (Ztsshr. f. physiol. Ch. **97**. 213—32. 10/6. [8/4.] Mediz. Klinik zu Gießen [Prof. Dr. VOIT].) PFLÜCKE.

Hans Euler und **Olof Svanberg**, *Über den Zusammenhang zwischen Kohlenhydrat- und Phosphatstoffwechsel bei Diabetes.* Bei Verss., die Euler gemeinsam mit G. Forssner 1912 angestellt hatte, hatte sich eine geringe Herabminderung des Zuckergehaltes bei einigen Diabetikern ergeben, denen ein Substanzgemisch, erhalten durch wss. Extraktion von Trockenhefe, Entfernung der Eiweißkörper und des anorganischen Phosphates, subcutan oder per os beigebracht war. Besser noch hatte ein in einem Falle verwendeter Auszug dieses Gemisches mit 25%ig. A., der 5% HCl enthielt, gewirkt. Dieses Präparat wurde jetzt bei zwei Diabetikern verwendet, denen täglich 0,25—1 g, anfangs in 20%ig. Lsg. des Na-Salzes, dann in wss. Aufschlämmung einer Ca-Verb., gegeben wurde. Im Harn wurden täglich Zucker und PO_4 bestimmt. Im einen Falle verringerte sich die Zuckermenge deutlich (um mehr als 50%), im anderen nicht. Mit der ausgeschiedenen Zuckermenge stieg und fiel, allerdings in ungleichem Grade, auch die der PO_4. — Es wird ferner mitgeteilt, daß Anhaltspunkte für Auftreten von *Carboxylase* in der Leber gefunden wurden. (Biochem. Ztschr. **76**. 326—34. 30/9. [1/6.] Stockholm. Biochem. Lab. der Univ.) Spiegel.

Georg Rosenfeld, *Über Diabetes innocuus.* Vf. schlägt diese Bezeichnung für eine unschädliche Form der Zuckerausscheidung vor, welche wahrscheinlich als ein suprarenaler Diabetes zu deuten ist. Die Zuckerausscheidung ist in diesen Fällen nur gering, der Blutzucker normal, reichliche Kohlenhydratzufuhr übt keine schädliche Wrkg. aus. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 1093—95. 2/10. Breslau.) Borinski.

Adolf Oswald, *Zur Chemie des Carcinoms.* Über das Vorkommen eines *Nucleoproteids* im Carcinomgewebe hat Petry (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **27**. 398; C. **99**. II. 267) schon berichtet. In dem Gewebe eines Carcinomknotens aus der Leber würde ein *Nucleoproteid* gefunden, das sowohl in der Globulin-, wie in der Albuminfraktion enthalten war. Dasselbe ist teilweise durch verd. CH_3COOH fällbar und in neutraler Lsg. in der Siedehitze nicht gerinnbar. Der durch CH_3COOH fällbare und der durch Siedehitze geronnene Anteil waren eisenhaltig. In seiner Zus. kommt der Nucleoprotteid des Menschen dem des omnivoren Schweines am nächsten. Das Vork. von Eisen im Nucleoproteid des Lebercarcinoms dürfte als Bestätigung dafür angesehen werden, daß die Zellen der Carcinommetastasen sich in ihrem chem. Bau denen des von der Metastase ergriffenen Organs anpassen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **97**. 264—68. 10/6. [3/5.] Zürich.) Pflücke.

Ferdinand Blumenthal, *Betrachtungen über Entstehung und Fortentwicklung von Krebszellen.* Eine Übersicht und kritische Besprechung der verschiedenen Theorien über Entstehung und Übertragbarkeit der Krebskrankheit und kurze Beschreibung der im Organismus tätigen Abwehrvorrichtungen. (Die Naturwissenschaften **4**. 424—30. 21/7. und 510—14. 25/8. Berlin.) Borinski.

H. Velu und **A. Bouin**, *Versuch zur Vernichtung der Schistocerca peregrina in Marokko durch den „Coccobacillus acridiorum" des Dr. D'Hérelle.* (Vgl. Sergent und Béguet, S. 341.) Die sehr eingehend beschriebenen Verss. werden als ermutigend bezeichnet. Wenn man einen Coccobacillus von hoher Virulenz benutzt, kann man sowohl durch Versprühen der Kultur in Bouillon als auch durch Ansteckung mittels erkrankter Heuschreeken Epizootien erzeugen, die sehr ansteckend und zuweilen sehr mörderisch sind. Ihr Fortschritt ist aber keineswegs blitzartig. Die Ergebnisse sind schwer festzustellen, es ist dazu die Erforschung des Sterblichkeitsverhältnisses im Käfig erforderlich. Die Virulenz des Coccobacillus erscheint sehr vorübergehend. Die Ursachen dieser Erscheinung müssen vor allem

sorgfältig erforscht werden. (Ann. Inst. Pasteur **30**. 389—421. August 1916. [15/8. 1915.] Casablanca. Lab. de recherches.) SPIEGEL.

Felix Pollak, *Über einen Typhusfall mit ausschließlicher Paratyphus-B-Agglutination.* Es handelt sich um einen klinisch und pathologisch typhusartigen Krankheitsfall. Während durch die bakteriologische Untersuchung als allein vorhandene pathogene Keime echte Typhusbacillen nachgewiesen wurden, wies die serologische Unters. auf Paratyphus B. Typhusbacillen wurden in keiner Verdünnung agglutiniert. Auf Grund einer eingehenden Nachprüfung wurde der Fall als Typhus abdominalis diagnostiziert. Paratyphus B. kann nur als Vorkrankheit oder als Mischinfektion durch bereits verdrängte Keime in Betracht kommen. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 1204—6. 21/9. Triest. Patholog. Inst. des städt. Krankenhauses.) BORINSKI.

E. Friedberger, *Bacillenträger, ihre Entstehung und Bekämpfung.* Prioritätsanspruch bzgl. der von ROLLY (S. 681) empfohlenen Behandlung von Diphtheriebacillenträgern durch Bestrahlung der Rachenschleimhaut mit ultraviolettem Licht. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1389—90. 26/9.) BORINSKI.

Fr. Rolly, *Bacillenträger, ihre Entstehung und Bekämpfung. Entgegnung zu obigen Bemerkungen E. Friedbergers.* (Vgl. vorst. Ref.) FRIEDBERGER hat in seinen Verss. nur die direkt keimtötende Wrkg. der ultravioletten Strahlen berücksichtigt, während Vf. sie als Mittel zur Entzündungserregung anwendet. Die Prioritätsansprüche FRIEDBERGERS sind darum unberechtigt. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1390. 26/9.) BORINSKI.

P. Mühlens, *Über Malariagefahren und ihre Verhütung durch Chininprophylaxe und Chininbehandlung.* Regelmäßige Chininprophylaxe und eine Nachbehandlung der Malaria mindestens noch 2 Monate nach Aufhören der Infektionsgefahr, bezw. des Malariaanfalls sind die sichersten Mittel, einer Einschleppung der Malaria in Deutschland vorzubeugen. Parasitenträger müssen so lange in ärztlicher Behandlung festgehalten werden, bis sie parasitenfrei sind. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1398—99. 26/9. Bulgarien.) BORINSKI.

K. Hintze, *Zur Theorie des Schwarzwasserfiebers.* Als Schwarzwasserfieber bezeichnet man eine in Malaria-verseuchten Gegenden auftretende Krankheit, welche durch eine unter Fiebererscheinungen sich entwickelnde Hämoglobinurie gekennzeichnet ist. Die Erkrankten haben meist vorher an Malaria gelitten. Die Ätiologie des Schwarzwasserfiebers ist wahrscheinlich keine einheitliche. Eine der Ursachen ist möglicherweise in dem Einfluß der strahlenden Energie zu suchen, wobei das in den roten Blutkörperchen vorhandene, von der Malariabehandlung herrührende Chinin und die durch die Malariaplasmodien erzeugten Abbauprodukte des Hämoglobins als sensibilisierende Substanzen dienen können. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 1186—87. 28/9. Leipzig. Hyg. Inst. der Univ.) BORINSKI.

Nissle, *Über die Grundlagen einer neuen ursächlichen Bekämpfung der pathologischen Darmflora.* Werden Stuhlproben verschiedener Personen mit Typhusbacillen in gleichem Verhältnis gemischt, so erhält man sehr abweichende Ergebnisse, indem in einzelnen Fällen das Wachstum der Colibakterien, in anderen das der Typhusbacillen zurückgedrängt oder völlig unterdrückt wird. Vf. gibt zur Best. der antagonistischen Kraft eines Colistammes ein Verf. an und bezeichnet den erhaltenen Wert als antagonistischen Index. Dieser ist sehr verschieden hoch; die niedrigsten Werte finden sich bei Darminfektionen, besonders bei chronischen Fällen und Dauerausscheidern. Durch Verabreichung stark antagonistischer

Stämme an solche Kranke können die eigenen Colirassen verdrängt u. gleichzeitig die Infektionserreger vernichtet werden. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 1181—84. 28/9. Freiburg. Aus dem Hygien. Inst. u. dem Unters.-Amt für ansteckende Krankheiten.) BORINSKI.

K. E. F. Schmitz, *Die Leistungsfähigkeit der bakteriologischen Typhusdiagnose, gemessen an den Untersuchungsergebnissen bei der Typhusepidemie in Jena 1915.* Die Epidemie bot Gelegenheit, ein großes, aus einheitlicher Quelle infiziertes, daher gleichmäßiges Krankenmaterial in einheitlicher Weise zu untersuchen. Zur Verwendung für den Bacillennachweis kamen zur Anreicherung Malachitgrünplatten nach LENTZ-TIETZ, dann Platten nach DRIGALSKI und ENDO. Insgesamt wurden an 992 Patienten 2623 Untersuchungen ausgeführt. Davon entfielen auf sichere Typhusfälle 445 Patienten und 1567 Unterss. Die Auszählung der in Tabellen wiedergegebenen Befunde ergab für die Typhuskranken: Die Stuhluntersuchung lieferte sehr wenig befriedigende Resultate, nur in etwa 10% positive. Bedeutend bessere lieferte die Unters. des Blutes auf Typhusbacillen (ca. 30% der Patienten positiv), noch bessere (ca. 76%) die WIDALsche Unters., die besten Kombinationen der verschiedenen Untersuchungsarten. Die Ergebnisse würden erheblich besser sein, wenn die Proben in der ersten Krankheitswoche eingesandt würden, da in dieser Zeit die Ausscheidung der Bacillen mit dem Stuhle am stärksten ist. Von Blut sollten mindestens 10 ccm, beim Auffangen defibriniert, übersandt werden; dadurch wird eine größere Bacillenzahl und die Möglichkeit, in jedem Falle die WIDALsche Rk. anzustellen, gewährleistet. — Die Unters. von Blut, Urin und Stuhl von Gesunden, die mit Typhuskranken in Berührung gewesen waren, ergab niemals Typhusbacillen, abgesehen von zwei vorher schon als solche bekannten Bacillenträgern. Die WIDALsche Rk. war bei 19 positiv, von denen vier geimpft waren. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **78**. 231—83. 30/9. Jena. Hygien. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Gustav Lindberg, *Beitrag zur Kenntnis des Bacillus subtilis als Krankheitserreger beim Menschen.* Bei einem tödlich verlaufenen Falle von eiteriger Meningitis, die im Anschlusse an eine bei der Geburt entstandene subdurale Blutung aufgetreten war, wurde sowohl aus dem bei der Hirnpunktion und der operativen Eröffnung des Eiterherdes gewonnenen Exsudat als auch aus dem 2 Stdn. nach dem Tode durch Punktion gewonnenen Herzblute typischer Bacillus subtilis isoliert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **78**. 302—9. 30/9. Stockholm. Pädiatr. Klinik am Allg. Kinderkrankenhause u. Patholog. Inst. am Krankenhause Sabbatsberg.) SPIEGEL.

Oskar Bail, *Choleragift und antitoxische Zellwirkungen.* Die Verss. zur Gewinnung von Seren mit Gegenkörpern, die mit der Cholerasubstanz beständige Verbb. einzugehen vermögen (vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **24**. 396; C. **1916**. I. 719), haben bisher wenig Erfolg gehabt. Es wurde nun in Bestätigung von Ergebnissen PETTERSSONS gefunden, daß Einspritzung von Meerschweinchenleukocyten normalen Meerschweinchen einen sehr bedeutenden Schutz gegen Vergiftung durch Vibrionen verleiht, ferner aber, daß dieser Schutz auch gegen Vergiftung durch gel. Vibrionenbestandteile besteht, mithin nicht ausschließlich auf Phagocytose beruht, wie PETTERSSON annahm. Die Schutzwirkung gehorcht, wenn auch nicht genau, dem Gesetze des Vielfachen. Sie ist wesentlich an das Leben der Zelle gebunden, verschwindet zwar nicht ganz, erleidet aber erhebliche Abschwächung, wenn die Leukocyten, besonders durch Erhitzen, abgetötet werden. Ob sich aus den Leukocyten Auszüge mit antitoxischen Wrkgg.

ewinnen lassen, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden. Bei den Tieren, ie eine Einspritzung von Gift und Leukocyten überlebt hatten, ließ sich aber urch anfangs vorsichtige Weiterbehandlung eine hochgradige Giftfestigkeit erzeugen, nd das Serum solcher Tiere vermochte dann auch gegenüber den auf geeignete Veise hergestellten Choleraendotoxinen wie ein echtes Antitoxin zu wirken. Voll-ommenen Schutz gewähren solche Sera bisher allerdings nur gegen die akute, innen höchstens 20 Stdn. ablaufende Vergiftung; sie verhindern nicht, daß die eschützten Tiere in vielen Fällen nach 5 bis 7 und mehr Tagen marastisch zugrunde ehen. Ihre Heilwirkung ist auch sehr beschränkt. — Zu den Verss. wurde teils in schon früher benutzter galizischer Cholerastamm, teils der von PRIBRAM zur 'erfügung gestellte stark giftige Stamm „Kadikjöji" verwendet. (Ztschr. f. Immu-itätsforsch. u. exper. Therapie I. **25**. 248—65. 12/10. [17/3.] Prag. Hygien. Inst. . Deutschen Univ.) SPIEGEL.

H. da Rocha-Lima, *Untersuchungen über Fleckfieber.* In früheren Arbeiten at Vf. den Nachweis geführt, daß der von ihm als Rickettsia Prowazeki bezeich-ete Mikroorganismus mit großer Wahrscheinlichkeit der Erreger des Fleckfiebers st. In der vorliegenden Arbeit werden ergänzende Beobachtungen mitgeteilt, die olgendermaßen zusammengefaßt werden: Eine Vererbung der Fleckfieberinfektion ei Läusen auf die nächste Generation wurde unter 13 Verss. nur ein einziges Mal eobachtet. Es gelang niemals, Läuse an Fleckfieberrekonvaleszenten zu infizieren, as dafür spricht, daß es gesunde Virusträger beim Fleckfieber nicht gibt. Selbst ährend und unmittelbar nach der Entfieberung scheint das Virus im Blut so pärlich zu werden, daß Läuse in der Regel sich nicht mehr daran infizieren önnen. Es genügt, daß die Laus ein einziges Mal an einem fiebernden Fleck-ieberkranken saugt, um das Virus in sich aufzunehmen. Vom 4. Krankheitstage b erzeugt Fleckfieberblut die Rickettsiainfektion in der Laus. Ob dies auch für lie ersten 3 Tage zutrifft, konnte noch nicht geprüft werden. Schon am 4. Tage ach dem erstmaligen Saugen am Fleckfieberkranken kann die Rickettsia in der aus mikroskopisch wie durch den Tiervers. festgestellt werden. Als Versuchs-iere sind Meerschweinchen niederen Affen mindestens als gleichwertig zu be-rachten. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1381—84. 26/9. Hamburg. Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankh.) BORINSKI.

H. Töpfer und **Hermann Schüssler**, *Zur Ätiologie des Fleckfiebers.* Vff. onnten in den Kleiderläusen von Fleckfieberkranken regelmäßig charakteristische akterienartige Gebilde nachweisen. Genau dieselben Körperchen fanden sich in äusen, die Gesunden abgenommen und für mehrere Tage an Fleckfieberkranke ngesetzt wurden. Kontrolläuse blieben steril. Das Fleckfiebervirus kreist haupt-ächlich auf der Höhe des Exanthemstadiums im Blute. Das Virus geht anschei-end nicht auf die Eier und Nachkommenschaft infizierter Läuse über. Es gelang, nit dem Darminhalt infizierter Läuse beim Meerschweinchen dieselben Fieber-rscheinungen hervorzurufen wie mit Patientenblut. Das Virus ließ sich bisher ur im Darmkanal der Kleiderlaus züchten. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 1157 is 1158. 21/10.) BORINSKI.

L. Camus, *Bereitung, Eigenschaften und Vorzüge eines homogenen Impfstoffes.* Der durch Zerreiben und Sieben gewonnene Brei wird mit dem drei- bis vierfachen Gewicht künstlichen Serums verd., dann durch kurzes und schnelles Zentrifugieren von den gröberen Partikeln befreit. Durch die Fl. wird ein Strom CO_2 geleitet, worauf sich bei neuem Zentrifugieren die vorher suspendiert gebliebenen festen Teile als feiner Nd. absetzen, der sofort dem Vakuum bis zur Beendigung der

Gasentw. ausgesetzt, dann mit Glycerin behandelt wird. Man erhält so ein be ständiges homogenes Präparat, in dem die verunreinigenden Keime viel regel mäßiger absterben als im auf gewöhnliche Weise hergestellten Impfstoff, das abe seine ausgezeichnete spezifische Wirksamkeit bei niederer Temp. sehr lange behält Es bietet mancherlei Vorteile für die praktische Verwendung und gestattet genauer biologische Studien. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 249—51. 4/9. [28/8.*] SPIEGEL.

Christo Duschkow-Kessiakoff, *Ein Fall von Alaunnekrose des Zahnfleisches* Als Ursache einer Nekrose des Zahnfleisches wurde ermittelt, daß der Patient den Mund mit einer Alaun-Kochsalzlösung gespült hatte. Durch Behandlung mit H_2O und Naphtalan konnte eine rasche Besserung herbeigeführt werden. (Wiener klini sche Wchschr. **29**. 1212. 21/9. Sofia.) BORINSKI.

F. Bordas, *Der ozonisierte Sauerstoff in der Behandlung der Kriegswunden* (Vgl. S. 511.) Vf. weist im Anschluß an die Abhandlung von R. GUYOT (S. 511 darauf hin, daß er, u. zwar schon früher als GUYOT, nicht ozonisierte Luft zur Be handlung der Kriegswunden, sondern ozonisierten O für diesen Zweck empfohlen habe, weil er Wert darauf gelegt habe, eine B. von Nitrit zu vermeiden. (Journ Pharm. et Chim. [7] **14**. 140—41. 1/9.) DÜSTERBEHN.

Th. Gött, *Rachitistherapie ohne Lebertran. Candiolin* (vgl. BURCHARD S. 344) hat sich bei der Behandlung von Rachitis gut bewährt. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 1165. 21/9. München-Schwabing. Kinderabt. des Städtischen Krankenhauses. BORINSKI.

Franz Blumenthal und **J. Karsis**. *Über die biologische Wirkung der Röntgenstrahlen auf Mäuse.* Harte Strahlen, wie sie in der Tiefentherapie angewendet werden, bewirkten bei Mäusen schon in verhältnismäßig geringen Dosen eine tödliche Schädigung des Organismus. Vff. empfehlen darum, auch bei der Anwendung von harten Strahlen auf den Menschen mit Vorsicht vorzugehen. (D. med. Wochenschr. **42**. 1184—86. 28/9. Berlin. Univ.-Instit. f. Lichtbehandlung.) BORINSKI.

Engwer, *Salvarsanausscheidung im Urin als Wertmesser konzentrierter Injektionen und großer Infusionen.* Im Gegensatz zu STERN (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 416; C. **1916**. I. 989) hat Vf. festgestellt, daß auch das durch große Infusionen applizierte Salvarsan kein wesentlich anderes Schicksal im Organismus bezüglich Ablagerung und Ausscheidung erfährt, als das mit kleinen Mengen W. injizierte. Die Kontrolle des Urins allein erlaubt kein Urteil über das Verhalten des Salvarsans und seiner Spaltungsprodd. im Körper, oder wie sich seine Ausscheidung im ganzen gestaltet. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 1194—96. 28/9. Berlin.) BORINSKI.

A. Pinkuss, *Weitere Erfahrungen über die konservative Behandlung der Uterusblutungen und Myome mit Mesothorium-Radium.* Die Mesothorium-Radiumbehandlung hat sich in vielen Fällen gut bewährt und die Vornahme größerer Operationen erspart. Ihre Anwendung ist leichter und ungefährlicher als die der Röntgenbestrahlung (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 1222—26. 5/10. Berlin.) BORINSKI.

V. Kafka, *Serologische Studien über die Vorgänge beim Ablauf des Dialysierungsversuches nach Abderhalden.* Durch die bei der ABDERHALDENschen Rk. eingeführten Versuchsbedingungen stellen Hülseninhalt u. Dialysat am Ende des Vers. bzgl. des Salzgehaltes ungefähr gleich, u. zwar sehr niedrig konz. Fll. dar. Der hämolytische Normalamboceptor ist am Ende des Vers. meist ungeschädigt vorhanden, das Komplement dagegen nicht mehr oder selten in geringen Spuren nach-

eisbar (vgl. S. 191), u. zwar sind beide Komplementbestandteile geschädigt, das ndstück aber weit mehr als das Mittelstück. Vordialysierter eiweißfreier Harn cheint zur Reaktivierung inaktiven Serums verwendbar zu sein. Giftige dialysable toffe konnten im Hülseninhalt am Ende der Rk. durch Tierversuche bisher nicht achgewiesen werden. — Als Folge der Salzarmut erscheinen auch die Selbstemmung oder komplementbindende Fähigkeit des Hülseninhalts u. die WASSERANNsche Rk. des Dialysats, die in Übereinstimmung mit M. FRAENKEL stets gemden wurde; Eiweißspaltprodukte können bei dem zweiten Vorgang, wenn überaupt, sicher keine irgendwie bedeutsame Rolle spielen.

In praktischer Beziehung ergibt sich aus den Versuchsergebnissen die orderung, bei Anstellung der Rk. auch die Außenflüssigkeit genau abzumessen u. öglichst gleichmäßige Hülsen u. Kölbchen zu benutzen. Da sich ergab, daß nzelne Hülsen eine erhöhte Durchlässigkeit von außen nach innen haben, was ch durch die bisherigen Eichungsmethoden nicht bemerkbar macht, wird ferner ie Prüfung der Hülsen mit einer bestimmten Menge 0,9%ig. NaCl-Lsg. als Inalt, die nach Ablauf des Vers. genau gemessen wird, unter Wiederholung der leichen Probe mit verschiedenen Kölbchen empfohlen. (Ztschr. f. Immunitätsrsch. u. exp. Therapie I. **25**. 266—300. 12/10. [29/4.] Hamburg. Serolog. Lab. der taatsirrenanstalt Friedrichsberg.) SPIEGEL.

Hans L. Heusner, *Granugenol Knoll in der Dermatologie.* Mitteilungen über erschiedene Fälle von Hauterkrankungen, bei denen sich Granugenol als gutes Heilittel bewährte. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 1229—30. 5/10. Gießen.) BORINSKI.

Agrikulturchemie.

A. R. Lamb und **John M. Evvard**, *Raps als Stoff zum Aufspeichern.* Bereits CHUTT (Canada Exp. Farms Rpts. 1904. 166) hat Verss. angestellt, Raps (Brassica apus) für sich und im Gemische mit Mais zu speichern. Nach 6 Monaten war as Speichergut noch wohl erhalten, hatte angenehmen Geruch und wurde von indvieh gern genommen. Die chemische Unters. ergab einen erheblichen Verlust n W. u. Kohlenhydraten u. eine Zunahme an Nichteiweiß-N. Der gesamte Verst an Trockensubstanz war 26,5%. EVVARD hat 1914 Raps in Fässern gespeichert, teils ohne, teils mit Zusatz von NaCl. Das hochgesalzene Gut war wohl erhalten, hatte angenehmen Geruch, wurde aber vom Vieh verweigert. Das unsalzene Gut enthielt Schimmel und war in faulige Gärung (Geruch nach flüchtigen Sulfiden) übergegangen, da die Luft nicht völlig abgehalten werden konnte. ff. haben ihre Verss. mit Raps allein u. im Gemische mit Alfalfa (Medicago sativa), otem (Trifolium pratense) und süßem Klee (Melilotus alba), Kartoffel (Solanum berosum), Gras (Phleum pratense), Sudangras (Andropogon sorghum aethiopicus), orghumrohr (Sorghum vulgare) und Blaugras (Poa pratensis) angestellt. Der Raps urde reif und noch ganz frisch verwendet. Die Blätter wurden vom Stengel ntfernt und für sich verwandt. Die ganze Pflanze wurde 3 Zoll vom Boden geschnitten. Alfalfa wurde gerade vor dem Blühen geschnitten; Mais, Sudangras u. orghumrohr waren reif; die andern Pflanzen wurden gerade vorm Reifen geschnitten. Das ganze Futter wurde in Stücken von $^1/_2$ Zoll Länge geschnitten u. gläserne Behälter von etwa einer Gallone Inhalt dicht eingepackt, die mit etallenen Kappen derart verschlossen waren, daß entstehende Gase entweichen onnten. Die Behälter wurden 4 Monate nach dem Füllen geöffnet u. der Inhalt ach Beschaffenheit, Aussehen, Geruch und Geschmack geprüft. Mit wenig Ausahmen war er gut erhalten, von ausgezeichneter Farbe und angenehmem, aroma-

tischem, stark saurem Geschmack. Von Schweinen wurde das Futter, mit Au nahme einer Raps-Melassemischung, gern genommen. Zur chemischen Unters. dient der aus dem Futter ausgepreßte Saft. In allen Fällen wurde der Gehalt an W. Gesamtsäure bestimmt, in einigen der Gehalt an flüchtigen SS., A. u. Amino-N Es betrug der Wassergehalt des Futters (28 Proben) 58,3—90,7%; bezogen au 100 ccm Saft wurden gefunden: 0,729—3,978 g Gesamtsäure als Milchsäur (28 Proben), 0,293—0,769 g flüchtige S. als Essigsäure (7 Proben), 0,0147—3,986 g A (6 Proben), 0,224—0,460 g Amino-N. (5 Proben). Das Ergebnis ist, daß sich Rap für sich und im Gemische mit anderen Futterpflanzen sehr gut in Glasbehälter aufspeichern läßt; das beste Futter lieferte ein Gemisch von Raps mit einer Legu minose. (Journ. of Agric. Research **6**. 527—33. 3/7. Agric. Exp. Stat. Iowa

RÜHLE.

J. H. Aberson, *Beiträge zur Kenntnis der sogenannten physiologisch sauren alkalischen Salze und ihre Bedeutung für die Erklärung der „Bodenkrankheiten“.* Di physiologisch alkal. u. sauren Salze üben auf dem Felde sehr wenig Einfluß au die Bodenrk. aus; zwar wird durch starke Düngung mit NH_4-Salzen viel Kalk au dem Boden gelöst, wodurch die Bodeneigenschaften stark abgeändert werde Reaktionsveränderungen des Bodens in Topfkulturen können nicht ohne weitere als allgemein gültige Regel auch auf dem Felde dekretiert werden. Die alkal. saure Rk. des Bodens ist nicht Ursache der Dürrfleckenkrankheit (Veenkolonial Haferkrankheit) oder der „Hooghalenschen Krankheit“. Die Dürrfleckenkrankhe ist mit der Hooghalenschen oder Säurekrankheit identisch, es besteht nur ein gra dueller Unterschied. Die Krankheit findet ihren Grund in dem V. von Nitrit i Boden; dieses wird durch *Bacillus nitrosus* gebildet. Der Bacillus wurde in Rein kultur erhalten. Der Bacillus tritt nur da schädigend auf, wo eine ungenügend Nitrifikation des Bodens stattfindet. Durch Herstellen einer guten, intensiv wi kenden Nitrifikation wird die Krankheit l. aufgehoben. (Mededeelingen van d Rijks Hoogere Land-, Tuin- en Boschbouwschool **11**. 108 Seiten. 1916. Agrik.-chem Lab. Landw. Hochschule, Wageningen, Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

H. Großmann, *Die Düngemittelversorgung Frankreichs im Kriege.* Zusammen fassende Besprechuug der Schwierigkeiten bei der Beschaffung künstlicher Dünge mittel, des sich daraus ergebenden Rückganges der Ernteergebnisse und der Ma nahmen, die zur Behebung der kritischen Lage, in der sich die französische Land wirtschaft zurzeit befindet, vorgeschlagen werden. (Chem. Ind. **39**. 317—19 August.) RÜHLE.

W. P. Jorissen, *Untersuchung eines radioaktiven Düngemittels.* In einer „Normal- oder Naturdünger“ der Fabrik N. V. NATURMEEST-MAATSCHAPPIJ t Mook bij Nijmegen fand Vf. einen Radiumgehalt von $0{,}14 \cdot 10^{-10}$ g pro g getrock neten Dünger. Es folgt eine Beschreibung der *Ra-Best. einer radioaktiven Lsg nach der Emanationsmethode.* (Chemisch Weekblad **13**. 1055—59. 23/9. Leiden

SCHÖNFELD.

Wohanka & Co., *XXVI. Jahresbericht der Rübensamenzüchtungen.* Zusammen fassender Bericht über Fortschritte und Neuerungen auf dem gesamten Gebiet der Rüben- und Rübensamenzucht im Jahre 1915, einschließlich der Verwertun der Zuckerrübe und ihrer Abfälle und des Zuckers als Nahrungs- und Futtermitte Als Einleitung findet sich eine vorläufige Mitteilung von BROŽ u. STIFT übe Wurzelkropfbildung der Zuckerrübe. (Sep. v. Vf. 23/9. 78 Seiten. Verlag vo WOHANKA & Co. Prag 1916.) RÜHLE.

J. Leimdörfer, *Zur Frage der Fettversorgung.* Im Anschluß an seinen Vor trag (vergl. C. **1915**. I. 1287) bespricht Vf. den Anbau von ölliefernden Pflanze

in Österreich-Ungarn und Deutschland. Neben Leinöl, Rüböl, Mohnöl usw. käme noch Ricinusöl und Sojabohnenöl in Betracht. (Österr. Chem.-Ztg. **19**. 185. 1/10. Budapest.) SCHÖNFELD.

E. Beckmann und **E. Bark**, *Seetang als Ergänzungsfuttermittel* (unter Mitwirkung von **W. Lenz** u. **N. Zuntz**). (Forts. von Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1915**. 645; C. **1915**. II. 1209.) Die z. T. zu den Fütterungsverss. benutzten Seetange besaßen lufttrocken folgende Zus.: I. Fucus vesiculosus und serratus von der westfranzösischen Küste, II. Fucus serratus u. balticus von Rügen, III. Ascophyllum nodosum, Norwegen, IV. Laminaria Cloustonii, Norwegen, V. Laminaria saccharina, Norwegen.

	W.	Rohprotein	Rohfett	Asche	Rohfaser	N-freier Extrakt	Organ. Substanz
I.	12,39	4,96	1,96	13,10	5,51	62,08	74,51
II.	12,31	4,37	0,78	16,03	5,66	68,85	71,66
III.	11,10	5,96	3,34	17,84	5,79	55,97	71,06
IV.	12,40	5,86	0,77	13,67	3,62	63,68	73,93
V.	13,58	6,37	0,73	16,64	3,28	59,40	69,78.

I. war vor der Analyse 3 Stdn. in fließendem Süßwasser gewaschen worden. Die Best. des Jodgehaltes in der Trockensubstanz ergab bei Fucus serratus und balticus von Rügen 0,008, von Samland 0,013, bei Tang von Dänemark 0,047, bei Ascophyllum nodosum von Norwegen 0,062, bei Laminaria saccharina von Norwegen 0,303, bei Laminaria Cloustonii von Norwegen 0,501, bei Laminaria digitata von Norwegen 0,518%.

Die Ergebnisse der angestellten Fütterungs- und Verdauungsverss., welche durch Verss. von N. ZUNTZ bestätigt werden, waren folgende: Man kann Schweine und, soweit einige wenige Verss. diese Angaben gestatten, auch Enten, Schafe u. Kühe viele Monate mit Seetang füttern, ohne daß irgend welche Gesundheitsstörungen auftreten; Fleisch und Fett der so gefütterten Tiere war tadellos. Die Verss., quantitativ die von den Tieren aus den verschiedenen Tangen u. Seegrasarten resorbierten Nährstoffmengen zu ermitteln, haben zu keinem einheitlichen Resultat geführt. In einigen Verss. wurden bis zu 47% der N-freien Extraktstoffe von Fucus serratus und balticus verdaut, bei Ascophyllum nodosum bis zu 43%. Bei einer anderen Probe Tang wurden dagegen nur 18% N-freie Extraktstoffe und knapp 4% Rohfaser verdaut. In allen Verss. wurde übereinstimmend aus dem Tang kein N-haltiges Material verdaut, im Gegenteil hatte die Tangfütterung stets das Ergebnis, daß pro 100 g Trockensubstanz des Tanges 2—4 g Rohprotein durch den Kot zu Verlust gingen. Nur bei Seegras wurde bei einem Vers. an einem Wiederkäuer ein Gewinn von 3 g Rohprotein aus 100 g Seegras erzielt.

Es bestehen demnach unter den verschiedenen als Futtermittel angebotenen Meerespflanzen sehr große Unterschiede im Nährwert, ohne daß es bisher möglich war, die wertvollen von den minder wertvollen scharf abzugrenzen. Die jodarmen Meerespflanzen können unbedenklich als Füllfutter und Träger von Melasse etc. benutzt werden. Mehr als $^1/_4$ des ganzen Futtergewichtes sollte keinesfalls in Form von Tang gegeben werden. — Die jodreichen Laminariaarten wurden von den Fütterungsverss. ausgeschlossen. Der getrocknete Seetang gibt sein Jod zum größten Teil an k. W. leicht ab. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1916**. 1009—27. [27/7.] Berlin-Dahlem.) DÜSTERBEHN.

W. Völtz, *Die Konservierung der Kartoffelschlempe durch Reinkultursäuerung.* (Vgl. Landw. Jahrbb. **48**. 492; C. **1916**. I. 114.) Es werden die für das gute Gelingen der Einsäuerung der Kartoffelschlempe einzuhaltenden Bedingungen mitgeteilt. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **39**. 333—34. 24/8.) SCHÖNFFLD.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. E. Wright, *Krystalle und Krystallkräfte.* Vf. weist auf die Notwendigkeit hin, die Krystallkräfte zu messen, u. bespricht kurz einige wichtige Erscheinungen, welche durch deren Tätigkeit hervorgerufen werden und daher für die Lösung des Problems von Bedeutung sein dürften (Entw. der Krystallflächen, Krystallwachstum, Kraftfelder der Atome, Einfluß eines Krystallkraftsystems auf andere Kraftsysteme, im besonderen leichte Wellen, gesteinsbildende Mineralien). (Journ. of the Washington Acad. of Sciences **6**. 326—32. 4/6. Geophys. Lab.) ETZOLD.

Fausta Balzac, *Über die krystallographischen Konstanten des Epidots und Klinozoisits zwischen +15 und +400°.* Untersucht wurde Epidot von der Knappenwand und Klinozoisit von der Goslerwand. Die Erwärmung erfolgte in einem kleinen elektrischen Ofen, gemessen wurden die Winkel (001) : (100), (001) : ($\bar{1}$11) und (11$\bar{1}$) : ($\bar{1}$11) mit dem Goniometer von FUESS. Dabei ergab sich für die krystallographischen Konstanten folgende Tabelle:

	Epidot:			Klinozoisit:		
15°	1,5796	: 1 : 1,80875	115° 25′	1,5831	: 1 : 1,8143	115° 30′
100°	1,5793	: 1 : 1,8047	115° 28′	1,58025	: 1 : 1,81455	115° 33′ 30″
200°	1,57915	: 1 : 1,80485	115° 30′	1,5778	: 1 : 1,8162	115° 37′
300°	1,5789	: 1 : 1,8027	115° 31′	1,5752	: 1 : 1,8191	115° 38′ 30″
400°	1,5787	: 1 : 1,8020	115° 32′ 30″	1,5737	: 1 : 1,8192	115° 39′ 30″

(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. I. 811—15. [18/6.*].) ETZOLD.

V. M. Goldschmidt, *Über die Struktur der Krystalle.* Vf. erörtert die Struktur der Krystalle auf Grund der von LAUE u. den beiden BRAGG angestellten Unterss. über Beugung und Reflexion der Röntgenstrahlen an Krystallen. Als Beispiele werden Diamant, Zinkblende und Flußspat behandelt. Unsere heutige Kenntnis der Krystallstruktur führt uns zu dem Resultat, daß der innere Bau eines Krystalles der „erweiterten Theorie" von SOHNCKE entspricht, d. h. ein Krystall besteht aus kongruenten Raumgittern in endlicher Anzahl, die einander auf regelmäßige Weise durchdringen, u. die entweder mit gleichen oder verschiedenartigen Massenpunkten besetzt sind. (Kristiania Videnskapsselskaps Forhandlinger **1915**. Nr. 3. 1—27; N. Jahrb. f. Mineral. **1916**. II. 1—3. 12/8. Ref. GOLDSCHMIDT.) ETZOLD.

E. H. Kraus und **A. B. Peck**, *Über Anglesit von dem Tinticdistrikt, Utah.* Die Krystalle sitzen auf Quarzen in Hohlräumen eines kieseligen, an grobkörnigem Bleiglanz reichen Gesteins, sind 1—15 mm groß, entweder prismatisch (farblos, durchsichtig) oder pyramidal (gelblich, trübe), aber auch tafelig oder domatisch, u. zwar meist ringsum ausgebildet. D. 6,35. Die Krystalltypen werden eingehend beschrieben unter Beifügung einer Statistik der Kombinationen. (N. Jahrb. f. Mineral. **1916**. II. 17—30. 12/8. Ann Arbor. Michigan.) ETZOLD.

H. Rupe und **F. Müller**, *Chemische und metallographische Untersuchung prähistorischer Eisenfunde.* Die Unters. erstreckte sich auf ein Schwert und eine Speerspitze von Hallstatt, ferner auf eine Lanzenspitze, eine Fibel, drei Ringe, eine Gürtelschnalle und ein Werkzeugstück von La Tène, einen Eisenbarren aus Bibracte und ein einschneidiges Schwert aus Japan. Die Analysen, wegen deren auf das Original verwiesen werden muß, wurden mit den zuverlässigsten Methoden

es Eisenhüttenwesens durchgeführt. Nach denselben wurde das sehr C-arme weiche
isen des Hallstatschwertes aus Etrurien eingeführt, wenn nicht schon an Noricum
ls Heimat gedacht werden kann. Die Hallstattspeerspitze ist nach dem hohen
-Gehalt ein durch häufiges Ausglühen und Hämmern entstandener Stahl aus
emselben Ursprungsmaterial. Die Lanzenspitze von La Tène läßt durch höheren
ehalt an P u. S, sowie auch Si an ein einheimisches Prod. denken. Nach dem
on innen nach außen wachsenden Gehalt an C versuchte der Schmied, das Eisen
achträglich in Stahl überzuführen. Die La Tènefibel wurde wohl aus reinem
truskischen Eisendraht geformt. Der erste Ring von La Tène weicht durch hohen
ehalt an P von allen vorgenannten Proben ab und wurde aus einem kaltbrüchigen
isen nördlich der Alpen hergestellt. Der zweite Ring hat mehr C, viel weniger P,
uch relativ wenig S und ist sicher nicht inländisches Material. Gleiches gilt für
en dritten Ring. Die Gürtelschnalle ist arm an Si u. S, dagegen so reich an P,
aß sie wohl von heimischem Material angefertigt wurde. Das Werkzeugstück ist
weifellos Stahl mit wenig P, nach seiner Güte muß es als Importware angesprochen
erden. Das sehr reine und weiche Stück von Bibracte unterscheidet sich durch
einen P- u. Si-Gehalt von dem etruskischen Stück Nr. 1. Der Barren wurde wohl
ur oberflächlich überschmiedet, sollte jedenfalls weiter verarbeitet werden und ge-
örte einer Zeit an, in der die Eisenindustrie nordwärts der Alpen bereits blühte.
as japanische Schwert steht unserem La Tèneeisen nahe und scheint trotz seines
iedrigen C-Gehaltes gehärtet zu sein. — Für die metallographische Unters. wurden
chliffe hergestellt, die zur makroskopischen Prüfung mit Kupferammoniumchlorid-
sg. (1 : 12), zur mikroskopischen mit der Lsg. von 1 ccm HCl (D. 1,19) in 100 ccm
bs. A. geätzt wurden. Die Einzelbeobachtungen sind im Original nachzulesen.
Makroskopisch zeigte sich, daß man in der Hallstatt- und La Tènezeit bei dem
rimitiven Schmelzprozeß nur ein ungleichmäßiges, zum Teil sogar zu hoch ge-
ohltes und daher sehr unhomogenes Eisen darstellen konnte. Das Prod. konnte
urch das Rennfeuer bei dem Mangel an O-reichen Schlackenzusätzen nur sehr
angelhaft von seinen schädlichen Beimengungen befreit werden und war daher
ft kaltbrüchig. Andererseits förderte der höhere Si-Gehalt die Festigkeit der
-ärmeren Eisenfunde. Den prähistorischen Schmieden standen vielfach ganz aus-
ezeichnete Erze zur Verfügung, und technisch unvollkommenes Eisen wußten sie
urch eine hochentwickelte Schmiedekunst vortrefflich zu meistern. Die mikro-
kopische Prüfung erbrachte den Beweis, daß die Alten den Stahl kannten, seine
Härtung dagegen nur unvollständig verstanden zu haben scheinen. Vielleicht
chädigten sie das Material auch wieder durch nachträgliche Erhitzung, auf das
ie augenscheinlich vor sich gegangene Troostitbildung hindeutet. (Verh. d. naturf.
es. zu Basel **27**. 108—48. [8/3.] Sep. d. Vff.) ETZOLD.

Albert E. W. King, *Die Puzzolaneigenschaften des vulkanischen Tuffsteins von Meycauayan.* Verss. mit Tuff von Tayawanak zeigten bei diesem hydraulische Eigenschaften; da aber der Herkunftsort für industrielle Verwertung ungünstig gelegen ist, wurden die weiteren Vers. mit dem Tuff von Meycauayan angestellt. Er besteht aus verhältnismäßig großen, unregelmäßigen Bruchstücken von meist vulkanischem Material, eingebettet in feinkörniges Muttergestein, grau mit bläulichgrünem Schein. Er enthält nach einer Analyse von **Rafael H. Aguilar** SiO_2 unl. 42,81%, SiO_2 l. 12,22%, Al_2O_3 7,12%, Fe_2O_3 16,56%, CaO 5,53%, MgO 2,24%, $K_2O + Na_2O$ 5,34%, W. bei 110° 3,09%. Glühverlust (meist noch W.) 4,34%. Trotz des verhältnismäßig geringen Gehaltes an l. SiO_2 besitzt seine Mischung mit gelöschtem Kalk hydraulische Eigenschaften, während sie für ständig der Luft ausgesetzte Bauten nicht geeignet ist. Es wurden 3 Mischungen hergestellt, A mit 90%, B mit 75% u. C mit 50% Tuff. Von diesen gab B im allgemeinen die

befriedigendsten Ergebnisse. Zunehmender Gehalt an Kalk bedingt Verzögerung in der Erstarrung und Verminderung der D.; die Spannkraft wird durch die Feinheit des Materials beeinflußt, gröbere Vermahlung vermindert sie, die Muster werden aber bei Aufbewahrung an der Luft weniger rissig. (The Philippine Journ. of Science **11**. A. 19—34. Jan. 1916. [21/12. 1915.] Manila, P. J. Bureau of Science. Lab. f. allg., anorg. u. physikal. Chemie.) SFIEGEL.

O. Mügge, *Zur Kenntnis der sog. Dinassteine.* Das untersuchte Material wurde aus tertiären Quarziten hergestellt, die neben SiO_2 nur 1,2—1,5 Al_2O_3 + Fe_2O_3 (in ungefähr gleichen Teilen), Spuren von Mg und Glühverlust, aber kein CaO u. keine Alkalien enthielten. Die fertigen Steine unterscheiden sich von den Quarziten durch merklichen CaO-Gehalt (0,8—1,1%) und einen höheren an Al_2O_3 (0,8—1,4%), sowie Fe_2O_3 (0,8—1,1%), während SiO_2 auf etwas unter 97% gesunken ist. Die normalen Dinassteine bestehen aus Resten von Quarz und Quarzit in einer Glasmasse voll feiner Fasern von Tridymit, wolkig zusammengehäufter winziger Rutilkörnchen und, wo diese fehlen, einer hellgelb bis rotbraun pleochroitischen Substanz (vermutlich Ti- u. Fe-reiche Hornblenden). Der Zirkon ist vollständig eingeschmolzen. Der Tridymit ist, da jede Spur von Pseudomorphosierung fehlt, aus Glas hervorgegangen. Die augenscheinlich bis zum Abtropfen abgeschmolzenen Teile lange und oft erhitzter Gewölbesteine eines Martinofens bestehen aus im Schliff bräunlichem Glas, zum Teil erfüllt von oktaedrischen Krystallskeletten, und zwar undurchsichtigen oder tiefbraunen (Magnetit oder eisenreicher Spinell?) und durchsichtigen von Cristobalit. Quarz und die Nebengemengteile der normalen Dinassteine fehlen hier. Eine zellige Struktur kommt dadurch zustande, daß rundliche Cristobalitindividuen durch dunkle Glashäute getrennt werden. Der Inhalt jeder derartigen Zelle war ursprünglich ein einheitlicher regulärer Krystall, der aber in mimetischen zerfallen ist und die früher als für den Tridymit charakteristisch betrachtete Schuppen- oder Dachziegelstruktur (nach Vf. Ballenstruktur) aufweist. Der mimetische Cristobalit beginnt sich dicht oberhalb 218° in regulären umzuwandeln, dabei lassen sich doppelbrechende und isotrope Teilchen beliebig lange nebeneinander erhalten. Die Verzögerung in der Umwandlung erklärt Vf. damit, daß es wohl auch in (molekularen-) homogenen Phasen eines Anstoßes für den Eintritt der Umwandlung bedürfe (Spannungen). Einige Zentimeter unter der stalaktitischen Oberfläche der Gewölbesteine beginnt sich zum Cristobalit Tridymit zu gesellen. Beide gehen — zum mindesten im allgemeinen — nicht auseinander hervor, sind nicht verschiedene Ausbildungsformen derselben krystallinen Phase. Der Tridymit zeigt die gewöhnlichen Zwillingskeile, die Ballenstruktur fehlt ihm, Mimesie ist meist nur wenig an ihm bemerklich. Tridymit und Cristobalit erweisen sich als nach ihren Existenzbedingungen verschiedene Zustände oder eigentlich Zustandsgruppen. Besonders wird diese Auffassung dadurch begründet, daß Pseudomorphosen vom einen nach dem anderen entstehen können. (N. Jahrb. f. Mineral. **1916**. II. 1—16. 12/8. Göttingen.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Einige melanokrate vulkanische Gesteine in den französischen Besitzungen des indischen u. pazifischen Ozeans.* Vf. gibt zunächst für die *Einteilung der Eruptivgesteine* schärfere Grenzen, es sollen nämlich enthalten an dunklen Gemengteilen die hololeukokraten Gesteine weniger als 12,5%, die leukokraten 12,5 bis 37,5%, die mesokraten 37,5—62,5%, die melanokraten 62,5—87,5% u. endlich die holomelanokraten über 87,5%. Diese Einteilung erweist sich bei den Klassen mit reichlichen dunklen Gemengteilen (hauptsächlich die Al_2O_3-haltigen Glimmer, Augite u. Hornblenden) als noch nicht ausreichend. Wenn man aus einer Analyse den Mineralgehalt berechnet, so verrechnet man Al_2O_3 zunächst auf die Alkalien

n. dann auf CaO u. erhält so stets ein Maximum für die feldspatartigen Gemengteile. Es gibt also eine Differenz (feldspaths potentiels) zwischen den berechneten calculés oder virtuels) u. den vorhandenen (exprimés) Feldspaten, durch welche das Maß des in den Fe, Mg-Gemengteilen enthaltenen Al_2O_3, also in letzter Instanz die mineralische Verschiedenheit der aus einem u. demselben Magma hervorgegangenen Gesteine ausgedrückt wird. Mineralisch abweichende, aber chemisch analoge Gesteine nennt Vf. heteromorphe Typen. Als solche heteromorphe Typen von Peridotiten u. Pyroxenolithen beschreibt Vf. dann unter Beifügung von Analysen melanokrate Formen von Feldspatbasalten, nämlich Feldspatpikrite aus rezenten Laven vom Piton de la Fournaise auf Réunion u. aus älteren des erloschenen Piton des Neiges (Cilaos) schließlich *Ankaramite*. Diese unterscheiden sich von den Pikriten durch das Vorwiegen des Pyroxens gegenüber dem Peridot u. durch meist etwas größeren Gehalt an lichten Gemengteilen. Es sind Heteromorphe der Pyroxanolithe, welche typisch nördlich von Ankaramy auf Madagaskar auftreten, aber auch mit etwas größerem Labradorgehalt durch die Lava des Iconi, südwestlich der Grande Comore, vertreten werden. (C. r. d l'Acad. des sciences **163**. 177—83. [21/8.*].)

ETZOLD.

A. Lacroix, *Zusammensetzung der Gesteine des Archipels der Comoren*. Der kurzen geologischen u. petrographischen Beschreibung sind Analysen je eines mesokraten Basaltes von Oussivo, eines essexitischen Basaltes vom Karthalakrater, eines körnigen Essexits vom Zianikrater, eines Ankaramits von Iconi, eines limburgischen Ankaratrits von Bangui Kouni u. eines Tinguaits von Dzaoudzi beigegeben. *Ankaratrite* nennt Vf. die melanokraten Nephelinbasalte, welche im Innern von Madagaskar u. besonders von Ankaratra besonders charakteristisch auftreten. Sie umfassen Varietäten, die nur Nephelin oder daneben noch ziemlich viel Melilith, aber auch solche, die frei von hellen, doppelbrechenden Gemengteilen sind (limburgitische Ankaratrite). (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 213—19. [28/8.*].)

ETZOLD.

Albert Brun, *Wirkung des Wasserdampfs bei hoher Temperatur auf Eruptivgesteine*. In dieser Arbeit berichtet Vf. ausführlicher, als bereits geschehen (Bull. Soc. franç. Minéral. **38**. 275; C. **1916**. I. 902) über seine analytischen Unterss. von Gesteinen u. Laven (Krakatau, Vesuv, Kilauea), durch welche sich ergibt, daß die überall vorhandene weiße Farbe der Bimssteine u. der Peridote unvereinbar ist mit der Ggw. von Wasserdampf bei hoher Temp. Nachgetragen sei hier Folgendes über die *Vesuvlava* von 1904. Dieselbe wurde in fl. Zustande aus einem Nebenkrater entnommen u. gab beim Wiederschmelzen noch geringe Mengen flüchtiger Substanzen ab. Hierauf wurde ihr Pulver mit so viel Talk gemischt, daß das entweichende W. 0,0011 des Gesteinsgewichtes ausmachen mußte. Da der Talk sein W. erst bei etwa 800° verliert, wurden also die Bedingungen eines sich erst bei hoher Temp. entwässernden Magmas hergestellt. Es zeigte sich, daß zunächst pro kg 1800 ccm Gase entwichen u. sich gleichzeitig reichlicher Hämatit u. Spinell an der Rohrwandung ansetzten; schließlich gingen noch 0,250 g Salmiak pro kg weg. Es entwich also an Gas das 6- u. an Salmiak das 12fache dessen, was das für sich allein erhitzte Gestein abzugeben vermag. Hämatit entsteht nicht, wenn das Gestein für sich erhitzt wird, u. zeigt sich nirgends im Gelände. Die entwichenen Gase waren HCl, CO_2, CO, SO_2, H_2 u. N_2. Wurde das Verf. mit demselben Material wiederholt, so bildete sich weniger Hämatit, ein wenig Salmiak, u. das reichlicher entwichene Gas bestand fast zur Hälfte aus Wasserstoff, so daß also die Lava den Wasserdampf stark zersetzt. In entsprechender Weise ergibt sich für die Lava des Kilauea, daß der von DAY u. SHEPHERD gesammelte Wasserdampf nicht längere

Zeit in ihrem Schmelzfluß enthalten gewesen sein kann. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **41**. 401—18. 15/5.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

S. L. Jodidi, *Bemerkung über die Anwendbarkeit von Papierbreifiltern zur Trennung fester Stoffe von flüssigen.* Es werden die Gründe besprochen, aus denen Papierbreifilter den Papier- und Asbestfiltern überlegen sind u. hauptsächlich auf der Sparsamkeit bei der Verwendung, der Schnelligkeit und Genauigkeit beim Arbeiten damit und der leichten Zugänglichkeit beruhen. Im allgemeinen sind sie in allen den Fällen brauchbar, in denen Papierfilter verwandt werden können. Vgl. JODIDI und KELLOGG, Journ. Franklin Inst. **181**. 217; C. **1916**. I. 1194. (Journ. Franklin Inst. **182**. 61—67. Juli. [April.] Washington Bureau of Plant Ind. U. S. Dep. of Agric.) RÜHLE.

Joh. Pinnow, *Über systematische Extraktionen mit Äther aus wässeriger Lösung.* Frühere Arbeiten hierüber (Vf., Ztschr. f. anal. Ch. **54**. 321 u. WOLFRUM u. PINNOW, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **30**. 144; C. **1915**. II. 528 u. 901) waren mit dem kleinen PARTHEIL-ROSEschen App. von etwa 55 ccm Inhalt angestellt worden. Es erschien wünschenswert, die Verss. auch auf den größeren App. von 130—150 ccm Inhalt (Hersteller die Firma GERHARDT in Bonn) auszudehnen; es entstand da zunächst die Frage, ob die Beziehung zwischen Volumen u. Extraktionsgeschwindigkeit, nach der diese jenem umgekehrt proportional ist, vom App. abhängig ist oder nicht. Zur Lösung dieser Frage wurde unter Wechsel des Volumens der wss. Lsg. die Extraktionsgeschwindigkeit der *Citronensäure*, *Bernsteinsäure* und *Milchsäure* in dem größeren App. bestimmt. Es ergab sich, daß eine Ableitung der für diesen App. geltenden Werte aus den für den App. von 55—60 ccm Inhalt seinerzeit (l. c.) gefundenen Werte nicht durchführbar ist. Die für die praktisch vollständige Extraktion mit dem größeren App. erforderliche Versuchsdauer in Minuten erhält man durch Multiplikation des Verteilungskoeffizienten mit 50. Milchsäure wird bei 11-stündiger Extraktion aus 100 ccm zu 98,5% gewonnen, wenn die Lsg. an H_2SO_4 $^1/_{10}$-n. ist. Der durch Ionisation verursachte Fehler von 1,5% läßt sich durch Verlängerung der Versuchsdauer oder Vermehrung der H_2SO_4 nicht mehr nennenswert einschränken. Die Tropfengröße des aus der gleichen Spitze austretenden und eine wss. Lsg. von Milchsäure, Apfelsäure u. Bernsteinsäure durchströmenden Ä. wird durch Erhöhung der Konzentration der Lsg. erheblich vermindert. Pyrogallol wird einer wss. Lsg. im kleineren App. quantitativ in 45 Min. entzogen. Kaffein bildet im W. Doppelmoleküle, deren Dissoziationskoeffizient bei 25,5° 0,0162 beträgt. Der Verteilungskoeffizient der Einzelmoleküle gegen Äther ist 7,25. Für die Berechnung der Extraktionsgeschwindigkeit des Kaffeins wird eine Formel gegeben. Kaffein wird der wss. Lsg. im kleineren App. durch Ä. quantitativ in $4^1/_2$ Stdn. entzogen, nach $^1/_6$ Sättigung mit NaCl in $3^1/_2$ Stdn., im größeren App. aus NaCl-haltiger Lsg. in 7 Stdn. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 257—68. 15/9. [30/7.].) RÜHLE.

S. Judd Lewis, *Emissionsspektra in der chemischen Industrie.* Zusammenfassende Besprechung der Verwendung der Spektralanalyse durch den analytischen und Betriebschemiker. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 661—63. 30/6. [2/3.*].) RÜHLE.

G. A. Le Roy, *Ein Reagens auf freies Chlor im städtischen Trinkwasser.* (Vgl. S. 31.) Ein äußerst empfindliches Reagens auf freies Chlor im Trinkwasser,

herrührend von einer Reinigung durch Hypochlorit, ist das *Hexamethyl-p-triaminotriphenylmethanchlorhydrat*. Dieses Salz erzeugt mit freiem Chlor sofort eine violette Färbung, deren Stärke von dem Gehalt an freiem Chlor abhängig ist. Empfindlichkeitsgrenze etwa 3/100000000 Cl. Das Reagens wirkt in Mengen von einigen $^0/_{00}$ sofort, bezw. in wenigen Minuten; eine nach etwa 10 Stdn. mit lufthaltigem, aber chlorfreiem W. eintretende schwache Färbung ist mit der obigen nicht zu verwechseln. Durch gleichzeitigen Zusatz einiger $^0/_{00}$ NaCl wird die violette Färbung verstärkt. Gegen Nitrit ist das Reagens weniger empfindlich als Jodstärke, und durch Spuren von Peroxyd wird es überhaupt nicht beeinflußt. Zur Darst. des Reagenses löst man 1 Tl. Hexamethyltriaminotriphenylmethan k. in 10 Tln. mit dem gleichen Volumen W. verd. HCl und verd. die Lsg. mit W. auf 100 Tle. Die HCl des Reagenses kann auch durch Ameisensäure ersetzt werden. Sollte das zu prüfende W. durch das Reagens opalisierend getrübt werden, so säuert man es mit Ameisen- oder Essigsäure an. — Benzidinchlorhydrat und Tetramethyldiaminodiphenylmethanchlorhydrat geben in wss. Lsg. mit freiem Chlor eine sehr empfindliche, strohgelbe oder grünlichgelbe, aber unbeständige Färbung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 226—28. [28/8.*].) DÜSTERBEHN.

I. M. Kolthoff, *Ein chemisches Paradoxon.* Vf. hat die Verss. von DE VRIES (Chemisch Weekblad **12**. 1000; C. **1916**. I. 360) über das Verh. einer konz. $ZnCl_2$-Lsg. gegenüber Methylorange an anderen Indicatoren nachgeprüft. Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt:

Indicator	Rk. der Lsg.	Rk. beim Verd. mit W.	Rk. beim Verd. mit S.
Methylviolett	alkal.	alkal.	alkal., dann sauer
Kongo	sauer	„	„ „ „
Dimethylgelb	„	„	„ „ „
Methylorange	„	„	„ „ „
Methylrot	„	„	sauer
p-Nitrophenol	alkal.	„	alkal., dann sauer
Alizarinsulfosaures Na	„	„	„ „ „
Azolithmin	sauer	schwach alkal.	schwach alkal., dann sauer
Rosolsäure	alkal. Zwischenfarbe	alkal. Zwischenfarbe	alkal. Zwischenfarbe, mit viel S. sauer

Das von DE VRIES festgestellte Verh. des $ZnCl_2$ gegenüber Indicatoren ist nur bei diesem Zn-Salze zu finden. $Zn(NO_3)_2$ und $ZnSO_4$ verhielten sich abweichend. Die Erscheinung ist auf einen Gehalt des $ZnCl_2$ an bas. Salz zurückzuführen. Eine Lsg. von gereinigtem $ZnCl_2$ reagierte beim Verd. mit S. gegenüber sämtlichen Indicatoren sauer. Eine ZnO enthaltende $Zn(NO_3)_2$-Lsg. verhielt sich gegenüber Indicatoren genau wie die $ZnCl_2$-Lsg. (Chemisch Weekblad **13**. 1016—19. 9/9. Utrecht, Pharm. Lab. der Univ.) SCHÖNFELD.

Blanchetière, *Über die Einstellung der Oxalsäurelösung.* Eine Nachprüfung der für die Titerstellung der Oxalsäurelsg. vorgeschlagenen Methoden hatte folgendes Ergebnis. Die zuverlässigste Methode ist die Fällung als Calciumoxalat in essigsaurer Lsg. und darauffolgende Wägung als $CaCO_3$, nachdem die geringe Menge des durch die reduzierende Wrkg. der Filterkohle gebildeten CaO durch Behandlung mit Ammoniumcarbonat zuvor in Carbonat zurückverwandelt worden ist. Die Titerstellung auf alkalimetrischem Wege in der Siedehitze oder auf jodometrischem Wege mit H_2SO_4 als Hyposulfittiter kann in der Praxis mit Vorteil angewandt werden; die Genauigkeit dieser beiden Methoden ist eine vollauf ge-

nügende, und die Schnelligkeit eine bedeutend größere. Die Herst. der Oxalsäurelsg. durch einfache Wägung und die Einstellung auf alkalimetrischem Wege in der Kälte führen zu unzuverlässigen Ergebnissen. Die jodometrische Methode mit Pikrinsäure als Hyposulfittiter ist nicht zu empfehlen. (Bull. Soc. Chim. de France. [4] **19**. 300—8. Aug. [23/6.].) DÜSTERBEHN.

Th. Gaßmann, *Der Nachweis des Selens im Knochen- und Zahngewebe.* Die mit Äther gereinigten und gut gepulverten Zähne oder Knochen werden im Platintiegel verascht. 50 g Asche in Königswasser gelöst und mit W. verdünnt. Unter Erwärmen wird sodann H_2S eingeleitet (2—3 Stdn.) Der Nd. in wenig NH_3 und einigen Tropfen Ammoniumsulfid durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst; durch Zugabe eines starken Überschusses von konz. HCl wird das Se wieder ausgefällt. Durch Oxydieren mit rauchender HNO_3 wird das Se in Selensäure übergeführt, letztere durch Kochen mit verd. HCl in selenige Säure und diese durch Zugabe von wss. $SnCl_2$-Lsg. in Se übergeführt. (Zeitschr. f. physiol. Ch. **97**. 307 bis 310. 14/8. [24/5.] Zürich.) PFLÜCKE.

G. Frerichs, *Die Prüfung des Lithiumcarbonats auf Magnesiumcarbonat.* Die Vorschrift des D. A. B. 5 — löst man 1 g Li_2CO_3 in verd. HCl und neutralisiert die Lsg. mit NH_3, so darf durch Natriumphosphatlsg. kein Nd. entstehen — ist nach Verss. des Vfs. wegen der Möglichkeit einer gleichzeitigen Ausscheidung von Lithiumphosphat unzuverlässig. Einfacher und sicher ist der Nachweis des Mg durch die Löslichkeit des Li_2CO_3 in W. zu führen. Erhitzt man 1 g mit etwas W. fein angeriebenes Li_2CO_3 mit etwa 150 ccm W. zum Sieden, so löst sich das Salz nach kurzer Zeit völlig klar auf, während bei einem Gehalt von nur 1% $MgCO_3$ eine deutlich trübe Lsg. entsteht. Durch diese Löslichkeitsprobe werden auch andere unl. Verunreinigungen, z. B. Lithiumphosphat, erkannt. Eine rasche und sichere Erkennung von Mg im Li_2CO_3 ist ferner dadurch gegeben, daß man eine Lsg. von 1 g Li_2CO_3 in 10 ccm verd. HCl, die durch Erhitzen von CO_2 befreit und wieder abgekühlt worden ist, mit 5 ccm Natronlauge versetzt. Mg-freies Li_2CO_3 gibt eine klare Lsg., während ein Gehalt von nur 1% $MgCO_3$ bereits eine Trübung hervorruft, die nach einiger Zeit in einen flockigen Nd. übergeht. (Apoth.-Ztg. **31**. 453. 20/9. Bonn.) DÜSTERBEHN.

F. W. Sjöstrom, *Titrimetrisches Verfahren zur Zinkbestimmung in Zinkchlorid, -nitrat und -sulfat.* Dem vom Vf. ausgearbeiteten Verf. liegt folgende Beobachtung zugrunde. Versetzt man eine alkal. Lsg. von Zinkchlorid, -nitrat oder -sulfat von bekanntem Alkaligehalt mit einem Überschuß von reiner, säurefreier H_2O_2-Lsg., so fällt das Zn quantitativ als Zinkperhydroxyd aus, wobei eine gewisse Menge Lauge von dem vorhandenen negativen Ion gebunden wird. Der Überschuß an Alkali wird dann titrimetrisch bestimmt, und aus der Menge der vom Ion gebundenen Lauge die Menge an HCl, H_2SO_4 oder HNO_3, welche in Form von Zinksalz vorhanden war, berechnet. Enthält die Zinksalzlsg. freie S., so ist dieselbe gesondert zu bestimmen. Bei Ggw. wesentlicher Mengen von fremden Metallen, z. B. Cd, und fremder SS. ist das Verf. nicht anwendbar. — Nach demselben Prinzip können auch Cd-Salze und mit einigen Abänderungen auch Mg-Salze quantitativ bestimmt werden. (Farmaceutisk Revy. **1916**. 489—91; Apoth.-Ztg. **31**. 453—54. 20/9.) DÜSTERBEHN.

W. Huggenberg, *Über ein neues Verfahren zur Rohfaserbestimmung in Mahlprodukten.* Das sehr zuverlässige Verf. nach KÖNIG (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **6**. 769; C. **1903**. II. 1147) ist zurzeit sehr kostspielig in der Ausführung. Vf. arbeitet deshalb zurzeit, ausgehend von dem Verf. von HEIDUSCHKA

. HEINICH (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **30**. 226; C. **1915**. II. 1156), vie folgt: 2,5 g Substanz rührt man in einem zylindrischen Zentrifugiergläschen nit 10 (bei Mehl) bis 15 ccm (bei Futtermehl, Kleie usw.) etwa 8%ig. alkoh. KOH 12 g KOH gel. in etwa 140 ccm 85—87%ig. A.) an, erwärmt während 5 Min. auf 5—50°, gießt unter Umrühren 20 ccm HCl (1,19) zu u. läßt unter öfterem Mischen /2 Stde. bei 45—50° stehen. Dann gibt man bei schwachem Saugen auf eine sbestfilterscheibe von etwa 30 mm Durchmesser, die zuvor mit etwas 25%ig. HCl ngefeuchtet worden war, wäscht mit 25%ig. HCl (2 : 1) nach, bis das Filtrat farblos st, dann mit 200 ccm h. W. u. mit h. 8%ig. alkoh. KOH, bis das Filtrat wieder farbos ist; die Lauge verdrängt man wieder mit h. W. und wäscht schließlich mit A. und . nach. Das Filter wird dann in eine Pt-Schale übergeführt, und der Glühverlust vie üblich festgestellt. Das Verf. stimmt mit dem Verf. von KÖNIG (l. c.) sehr ut überein, seine Brauchbarkeit wird an verschiedenen Beispielen dargetan. (Mitt. ebensmittelunters. u. Hyg. **7**. 297—302. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes. [Vortand: F. SCHAFFER].) RÜHLE.

J. Tillmans und **H. Mildner**, *Über den Nachweis der beginnenden Fleischäulnis.* Druckfehlerberichtigung. (S. 523.) Die 50 g Fleisch oder Wurst müssen in 2½ l Wasser aufgeschwemmt werden, nicht, wie angegeben, in 1½ l. Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 271. 15/9.) RÜHLE.

W. Stadlin, *Über den Nachweis von Benzoesäure in Fetten.* Das Ausziehen er *Benzoesäure* aus den Fetten war bisher mit erheblichen Schwierigkeiten und Verlusten verbunden; es kann einfach und sicher durch Dialyse erfolgen. Es verden dazu 20—30 g des halbfl. Fettes auf dem Pergamentdiaphragma des Diaysators nach KREIS verteilt und mit 50raumprozentigem A. überschichtet. Der ußere Raum des App. von etwa 70 ccm Inhalt wird mit dem gleichen A. beschickt. Nach mindestens 24 Stdn. wird das Dialysat, wenn es sauer reagiert, schwach alkal. emacht und der A. verjagt. Dann wird schwach angesäuert und mit Ä. ausgeschüttelt. Den äth. Rückstand prüft man nach JONESCU-FLEURY, indem man ihn n W. aufnimmt und zu 10 ccm dieser Lsg. 3 Tropfen 1 : 10 verd. offizinelle $FeCl_3$-sg., 3 Tropfen 1 : 10 verd. H_2O_2-Lsg. und 3 Tropfen 3%ig. $FeSO_4$-Lsg. gibt. Nach twa 1/2 Minute Violettfärbung. Liegt *Salicylsäure* vor, so wird in gleicher Weise erfahren, und die $FeCl_3$-Rk. vor der Oxydation mit H_2O_2 ausgeführt. (Chem.-Ztg. **0**. 770. 9/9.) RÜHLE.

C. Stiepel, *Die Untersuchung der K.A.-Fette, -Seifen und -Seifenpulver.* Für ie Best. des Gehaltes der Fette an verseifbaren Fettsäurehydraten ist die Methode on STIEPEL maßgebend. — K.A.-Seifen. Die Unters. hat sich auf die Best. der ettsäurehydrate einschl. Harz u. auf eine Prüfung auf überschüssiges Alkali zu rstrecken (vgl. STIEPEL, S. 696). Die K.A.-Seifen sollen 20% Fettsäure-Harz, außerem nur Mineralstoffe wie Ton etc. enthalten. Der Harzgehalt ist nach TWITCHELL u ermitteln. K.A.-Seifenpulver. Zur Fettsäurehydratbest. verwende man 5 g. Der Fettsäure-Harzgehalt soll 4,75—5,25%, der Sodagehalt bis 50%, der Wasserglaszusatz nicht über 25% betragen. (Seifenfabrikant **36**. 565—66. 16/8.) SCHÖNFELD.

Herm. Stadlinger, *Untersuchung der K.A.-Seifen auf „Gesamtfett"-Gehalt,* Zu der Methode von STIEPEL (vgl. S. 696) zur *Unters. tonhaltiger Seifen* bemerkt Vf. folgendes: Ein bloßes Übergießen der feingeschabten Seife mit h. A. u. Durchschütteln reicht nicht aus, um die vom Ton umhüllten Seifenteilchen restlos in Alkoh. Lsg. zu bringen. Gute Ergebnisse wurden durch 3—4-faches Auskochen der eingeschabten Seife mit 60—65%ig. A. erzielt. Die alkoh. Auszüge werden durch

Dest. von der Hauptmenge der Fl. befreit, alsdann in einem Standzylinder mit verd. H_2SO_4 unter Zugabe von Methylorange gespalten. Es folgen: Ausätherung, Best. der Fettsäure-Ätherschicht, Abmessung bestimmter Teile Ä.-Fettsäurelsg. u. deren Verdampfung, Trocknung u. Wägung der Fettsäurehydrate. (Seifensieder-Ztg. **43**. 745—46. 13/9.; Seifenfabrikant **36**. 654—55. 20/9. Chemnitz.) SCHÖNFELD.

W. I. Baragiola, *Zur Wertung des Gehaltes an flüchtiger Säure bei der Beurteilung von Wein, Süßwein und Obstwein.* Im Anschlusse an die Ausführungen JONSCHERS (Ztschr. f. öffentl. Ch. **22**. 33; C. **1916**. I. 683) gibt Vf. eine zusammenfassende Darst. der Regelung dieser Frage in der Schweiz an Hand der dort üblichen Gebräuche und bestehenden amtlichen Verordnungen. Danach gibt die Sinnenprüfung den Ausschlag; man läßt die Weine durchgehen, solange sie nicht deutlich stichigen Geruch oder Geschmack zeigen; Beanstandung nach der Sinnenprüfung kann ganz unabhängig von den Ergebnissen der Analyse bei jedem beliebigen Gehalte an flüchtiger S. erfolgen, da es nicht einzig auf die Gesamtmenge, sondern auch auf die Art der flüchtigen SS. ankommt. Nur bei Süßweinen gibt die Sinnenprüfung nicht den Ausschlag; hier sind 2,5 g flüchtige S. im Liter die Grenze, oberhalb deren der Wein als verdorben zu betrachten ist. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **22**. 257—62. 15/9. [26/8.]. Wädenswil. Chem. Abt. d. Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- und Gartenbau.) RÜHLE.

L. Heintz, *Über eine vereinfachte Methode zur Extraktbestimmung in der Gerste* (vgl. S. 774). Weitere Verss. führten zur folgenden Vereinfachung der Methode: 1. Herst. des Malzauszuges. Helles Malzschrot wird mit dest. W. (1 : 5) bei 45—47° eingemaischt, nach 10 Min. filtriert u. abgekühlt. 2. Gerstenanalyse. 25 g feinstes Gerstenmehl werden mit 100 ccm Malzauszug (2 × 50) eingemaischt und 1 Stde. bei 50—52° im Maischbade gehalten; nach $^1/_2$-stdg. Erwärmen auf 70—72° gibt man 50 ccm W. von 70° zu, läßt noch $^1/_2$ Stde. bei 70° stehen, kühlt ab, wägt auf 225 g auf und verfährt weiter nach bekannter Weise. (Wchschr. f. Brauerei **33**. 305. 23/9.) SCHÖNFELD.

E. Salkowski, *Über die Zerstörung der organischen Substanz des Harns durch Wasserstoffsuperoxyd und die Bestimmung des Neutralschwefels.* Die organische Substanz des menschl. Harns von mittlerer Konzentration wird weitgehend zerstört, wenn man 500 ccm mit 2 ccm HCl und 200 ccm 3%ig. H_2O_2 zuerst auf freiem Feuer, dann auf dem Waserbad möglichst vollständig verdampft. Anscheinend geht die Oxydation weiter als die mit $KClO_3$ + HCl. Der möglichst weit eingedampfte Rückstand enthält noch H_2O_2 (Blaufärbung mit diphenylaminhaltiger Schwefelsäure). Dies kann den Nachweis von Hg vereiteln und auch sonst störend wirken. Der Neutralschwefel wird vollständig oxydiert, jedoch nur ein Teil desselben zu H_2SO_4, ein anderer, wie es scheint, zu SO_2. Die Best. des Neutralschwefels des Harns im Filtrat der Gesamtschwefelsäurebest. ist zu vermeiden, der Neutralschwefel vielmehr aus der Differenz zwischen Gesamtschwefel und Gesamtschwefelsäure zu berechnen. Soll der Neutralschwefel allein bestimmt werden, so ist zweckmäßig das Filtrat von der H_2SO_4-Best. vor dem Eindampfen zu alkalisieren, um die B. und das Entweichen von SO_2 zu verhindern. (Ztsch. f. physiol. Ch. **96**. 323—34. 21/3. [14/1.] Chem. Abt. des patholog. Inst. der Univ. Berlin). PFLÜCKE.

Liebers, *Über die Anwendung des Methylenblaus zum Zuckernachweis im Urin.* Methylenblau wird durch Traubenzucker in alkal. Lsg. sehr leicht reduziert. Um den Einfluß der normalerweise im Harn vorhandenen reduzierenden Substanzen auszuschalten, ist es notwendig, in bestimmten Verhältnissen zu arbeiten. Folgende

Versuchsanordnung hat sich bewährt: Zu 5 ccm einer 0,1%igen Methylenblaulsg. werden in einem Reagensglas 10—20 Tropfen offizinelle Kalilauge und 5—6 Tropfen des zu prüfenden Urins gefügt und ein bis zweimal aufgekocht. Bei Gegenwart von Zucker verschwindet je nach der Höhe des Gehaltes mehr oder weniger rasch die Blaufärbung. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 1197—98. 28/9. Zeithain i. S. Reservelazarett.)

BORINSKI.

G. Denigès, *Über eine allgemeine Reaktion der eine Phenolgruppe enthaltenden Alkaloide pflanzlichen oder tierischen Ursprungs* [*Morphin und Derivate, Cuprein, Adrenalin etc.*]. (Vgl. O. HAUSER u. A. LEWITE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2480; C. **1912**. II. 1444.) Wie die Phenole im allgemeinen reagieren auch die Phenolcharakter besitzenden Alkaloide mit Titansäure in Ggw. von konz. H_2SO_4. Zur Herst. des Reagenses erhitzt man einige Bruchstücke von Rutil (Titansäureanhydrid) mit konz. H_2SO_4 einige Stunden nahe zum Sieden, läßt erkalten und gießt die klare Fl. ab. Rührt man einige Partikelchen des fraglichen Alkaloids (freie Base oder Salz) in 2—3 ccm des Reagenses ein, so beobachtet man beim *Morphin* eine blutrote, beim *Apomorphin* eine violettrote, beim *Oxydimorphin* eine zwischen den beiden vorhergehenden liegende weinrote, beim *Cuprein* eine den Alkalidichromaten ähnliche orangegelbe, beim *Hordenin* eine dunkelorangegelbe, beim *Tyrosin* eine der vorhergehenden sehr ähnliche orangegelbe, beim *Adrenalin* eine braunrote Färbung. Chinin und Kodein, welche keine freie Phenolgruppe enthalten, geben die obige Rk. nicht. Dagegen erhält man mit den *Proteinstoffen* infolge der Ggw. einer Tyrosingruppe im Mol. eine orangegelbe Färbung. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 308—11. Aug. [12/5.].)

DÜSTERBEHN.

Fritz Johannessohn, *Der Suprareningehalt handelsüblicher Suprareninpräparate und die Art seiner Feststellung.* Die Brauchbarkeit des Verf. von FOLIN, CANNON und DENNIS (Journ. of Biol. Chem. **13**. 477; C. **1913**. I. 965) wird für reine Suprareninlsgg. durch Vergleich mit der Durchströmungsmethode am Gefäßpräparat des Frosches nach LÄWEN-TRENDELENBURG bestätigt. Es ist aber nicht verwendbar in Ggw. von Alkaloiden, da diese mit der in dem Reagens enthaltenen Phosphorwolframsäure Ndd. geben, die käuflichen Präparate aber vielfach Cocain, Novocain oder Alypin enthalten. Bei Abfiltrieren der Ndd. entstehen erhebliche Verluste an Farbintensität; weniger ist dies bei Abtrennung durch Zentrifugieren der Fall, aber auch dann noch bei Novocain recht merklich. Bei Ggw. der genannten Mittel versagen aber auch die biologischen Methoden, da jene die Wrkg. des Suprarenins beeinflussen. Als in allen Fällen verwendbar erwies sich ein colorimetrisches Verf. mit der Rk. von FRÄNKEL u. ALLERS (Biochem. Ztschr. **18**. 0; C. **1909**. II. 478) unter Verschärfung nach BAYER (Biochem. Ztschr. **20**. 182; C. **1909**. II. 1380) durch Zusatz von Sulfanilsäure. Cocain u. Alypin sind auf die Rk. ohne Einfluß, Novocain ändert aber den Farbton mehr nach reinem Gelb. Um diesen Fehler auszuschalten, wird bei der Unters. stets 1 ccm 10%ig. Novocainlösung zugesetzt.

Die Unters. einer größeren Anzahl von Handelspräparaten in frischem Zustande und nach längerem Lagern ergab bei einigen schon frisch Abweichungen bis zu 0—80% gegenüber dem angegebenen Gehalt. Die Haltbarkeit ist im allgemeinen bei sterilisierten Lsgg. in Ampullen größer als bei Tabletten; bei jenen ist, wenn ein gewisser Gehalt an HCl vorhanden, nach 15 Monaten keine wesentliche Abnahme gewesen, bei noch längerer Aufbewahrung scheint aber eine solche einzutreten. Da beim Sterilisieren leicht Verlust an Suprarenin eintritt, so wird die Forderung erhoben, den wirklichen Gehalt nach der Sterilisierung festzustellen. (Biochem. Ztschr. **76**. 377—91. 30/9. [17/6.] Berlin. Pharmakol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

D. E. Tsakalotos, *Physikalische und chemische Erkennungseigenschaften des Aspirins.* (Vgl. Tsakalotos und Horsch, Bull. Soc. Chim. de France [4] **17**. 401; C. **1916**. I. 559.) I. Krystallisation und F. Bis gerade zum Schmelzen erhitztes, aber nicht überhitztes Aspirin zeigt nach dem Wiedererstarren u. Mk. eine (im Original durch eine Figur wiedergegebene) stärkeähnliche Struktur. Überhitztes Aspirin geht beim Wiedererstarren in eine glasige M. über, unter gleichzeitigem Verlust von Essigsäure und B. von Salicylosalicylsäure. Aus letzterem Grunde ist die Best. des F. unsicher und abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens. — II. Identitätsrkk. Eine stark verd. FeCl-Lsg. gibt mit einer frisch bereiteten wss. Lsg. von reinem Aspirin keine Rk., mit einer Lsg. von bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt gewesenem Aspirin intensive Violettfärbung, mit einer Lsg. von überhitzt gewesenem Aspirin in A., die mit W. bis zur Ausscheidung von Salicylosalicylsäure versetzt worden ist, eine weißlich violette Färbung. Vanadinschwefelsäure, erhalten durch Auflösen von etwas Ammoniumvanadat in konz. H_2SO_4 und Verdünnen der orangegelben Lsg. mit W. bis zum Verblassen der Färbung, gibt mit reinem Aspirin zunächst keine, nach einiger Zeit eine gelbgrüne, weiterhin eine intensive grüne Färbung, mit bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt gewesenem Aspirin eine intensiv grüne, mit überhitzt gewesenem Aspirin eine intensiv grüne, sofort in Braun übergehende Färbung. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **14**. 174—77. 16/9.) Düsterbehn.

Technische Chemie.

Guy T. P. Tatham, *Einige theoretische Betrachtungen über die Dauer der Klärung in einer biologischen Filteranlage.* Es ist schon wiederholt über Verss. berichtet worden, die mittlere Zeit zu bestimmen, die ein zu klärendes W. in den Filteranlagen bis zu seiner völligen Reinigung in Berührung mit den Filterbetten verbleiben muß. Es ist aber bisher über die hierzu anzuwendenden Verff. einerseits noch keine Einheitlichkeit erzielt worden, und andererseits ist man sich noch nicht klar darüber, inwieweit der Grad der erzielten Reinigung mit der mittleren Berührungszeit schwankt. Vf. ist in eine allgemeine mathematisch-theoretische Erörterung dieser Fragen eingetreten und berichtet eingehend über seine Berechnungen. Ausgehend von idealen einfachen Vorbedingungen für die Oxydation der Abwässer ist es Vf. gelungen, einige Formeln über den Zusammenhang der mittleren Berührungszeit, des Reinheitsgrades in % und einer von ihm „Aviditätskonstanten" genannten Kennzahl aufzustellen. Über den praktischen Wert dieser Formeln kann nur durch Verss. entschieden werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 711—15. 15/7. [5/5.*].) Rühle.

George A. Rankin, *Portlandzement.* Nach kurzer Besprechung der Entw. der Portlandzementindustrie und der Theorien der Erhärtung hydraulischer Mörtel und Zemente berichtet Vf. über systematische Verss. über das System CaO-Al_2O_3-SiO_2. Es wurden etwa 1000 Gemische dieser 3 Oxyde aus den reinsten Materialien hergestellt; jedes Gemisch wurde in einem Platintiegel bei genau bekannter Temp. erhitzt und dabei erhalten, bis keine Veränderungen mehr eintraten, dann schnell abgekühlt, fein gemahlen und eingehender optischer (krystallographischer) Unters. unterzogen. Hierdurch war es möglich, die krystallinischen Phasen zu bestimmen, die bei der betreffenden Temp. bestanden. Die Temp. stieg von derjenigen, bei der das Schmelzen begann, bis zu der an, bei der es vollständig eingetreten war. Eine genaue Beschreibung der Versuchsanstellung, der Vorbereitung der Schmelzen zur Unters. und dieser selbst wird an Hand mehrerer Abbildungen des verwendeten

App. gegeben. Die Ergebnisse werden eingehend erörtert. Danach besteht eine aus CaO (68,4%), Al_2O_3 (8,0%) u. SiO_2 (23,6%) bestehende Schmelze nach dem Brennen bei 1650° aus *Di-* und *Tricalciumsilicat* ($2CaO \cdot SiO_2$ u. $3CaO \cdot SiO_2$) und *Tricalciumaluminat* ($3CaO \cdot Al_2O_3$). Eine Rohmischung für weißen Zement, bestehend aus CaO (66,2%), Al_2O_3 (6,4%), SiO_2 (25,0%) u. MgO, Fe_2O_3, Na_2O u. K_2O (2,4%), bestand nach dem Brennen bei 1525° aus $2CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot Al_2O_3$ und wenig CaO; eine Rohmischung für grauen Zement, bestehend aus CaO (63,2%), Al_2O_3 (7,7%), SiO_2 (22,4%) u. MgO, Fe_2O_3, Na_2O, K_2O u. SO_3 (6,7%) ergab bei 1425° eine Zus. von: $2CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot Al_2O_3$, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, CaO u. Ferrite. Wird letztere Mischung bei genügender Hitze gebrannt, so besteht sie aus etwa 36% $3CaO \cdot SiO_2$, 33% $2CaO \cdot SiO_2$, 21% $3CaO \cdot Al_2O_3$ u. 10% der anderen, zurücktretenden Bestandteile. Von diesen Verbb. ist $3CaO \cdot SiO_2$ diejenige, die zuletzt entsteht durch Einw. von CaO auf $2CaO \cdot SiO_2$, und es ist erforderlich für die Herst. guten Portlandzementes, daß diese Rk. so weit, als praktisch möglich ist, eintritt, um die Ggw. freien CaO im Zement zu vermeiden.

Von den 3 Hauptbestandteilen des Portlandzements bilden $3CaO \cdot Al_2O_3$ und $3CaO \cdot SiO_2$, wenn sie mit W. gemischt werden, amorphe hydratische Verbb., die sich zu Boden setzen und sehr schnell erhärten. Die Verb. $2CaO \cdot SiO_2$ reagiert mit W. langsam und bildet erst nach langer Zeit eine harte M. Von den 3 Verbb. ist $3CaO \cdot SiO_2$ die wichtigste; sie ist in einem normalen Portlandzemente etwa zu 30—35% vorhanden (vgl. RANKIN und MERWIN, Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 568; C. **1916**. I. 1123). (Journ. Franklin Inst. **181**. 747—84. Juni. Washington. Geophysical Lab. CARNEGIE Inst.) RÜHLE.

J. Czochralski, *Der Körnungsgrad und die physikalisch-technischen Eigenschaften der Metalle.* Vf. gibt eine kurze zusammenfassende Darst. der Gesichtspunkte, die die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Korngröße, sowie die Vorgänge bei ihrer Veränderung betreffen. (Stahl u. Eisen **36**. 863—65. 7/9. Berlin-Karlshorst.) GROSCHUFF.

Robert Hamilton, *Gewinnung von Nebenprodukten aus den Hochofengasen.* Zusammenfassende Besprechung der Entw. der hierzu ausgearbeiteten Verff. an Hand der Patentschriften. Es wird auf die Notwendigkeit einer gründlichen chemischen Erforschung des Hochofenteers verwiesen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 663—65. 30/6. [2/5.*].) RÜHLE.

Daude, *Zuckergewinnung aus Melasse mittels Osmose.* Zusammenfassende Darst. der Entw. dieses Verf. an Hand von Patentschriften u. Abbildungen. (Vgl. Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1916**. 370; C. **1916**. I. 1281.) (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1916**. 689—724. September.) RÜHLE.

A. Reuß, *Über Spaltenbildung bei Stärkekörnern.* Es konnten durch Einlegen von Kartoffel-, Weizen- und Arrowrootstärke in konz. NaCl-Lsg. u. ersterer auch in konz. Rohrzuckerlsg. eigenartige Spaltenbildung künstlich hervorgerufen werden. Es kann somit die Art der Einbettungsfl. von Einfluß auf die Spaltenbildung eines Stärkekornes sein. Da die Form der Spalten zuweilen als diagnostisches Unterscheidungsmerkmal in Betracht kommt, ist hierauf bei Unters. von Gemischen, in denen die Stärke bestimmt werden soll, Rücksicht zu nehmen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 269—70. 15/9. [15/7.] München. Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genußmittel.) RÜHLE.

P. Lindner, *Zur Kenntnis der Hausflora einiger Brauereibetriebe.* Unter Zuhilfenahme der Mikrophotographie wurde die Mikrobenflora zweier Musterbetriebe

untersucht. Aus seinen Unterss. folgert Vf., daß die biologische Kontrolle die beste Gewähr für das Gedeihen des Brauereibetriebes gibt. (Wchschr. f. Brauerei **33**. 321—22. 7/10. 331. 14/10. 340—43. 21/10. Biol. Lab. d. V.L.B.) SCHÖNFELD.

G. **Frerichs**, *Die katalytische Fetthärtung.* Der Ansicht von SIEGMUND (vgl. S. 526 u. 703) über die Existenz und die katalytische Wrkg. des „*Nickelsuboxydes*" hält Vf. die Ergebnisse seiner Unters. (vgl. Arch. der Pharm. **253**. 512; C. **1916**. I. 641) entgegen. (Seifensieder-Ztg. **43**. 782—83. 27/9. Bonn.) SCHÖNFELD.

W. Normann, *Die katalytische Fetthärtung.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. bemerkt, daß seine Erwiderung auf die Veröffentlichung von SIEGMUND und SUIDA in der Arbeit von SIEGMUND (vgl. S. 526) nicht berücksichtigt ist. (Seifensieder-Ztg. **43**. 804—5. 4/10.) SCHÖNFELD.

B. M. Margosches, *Das Problem der Fetthärtung.* Zusammenfassender Bericht über die Geschichte und den gegenwärtigen Stand der katalytischen Fetthärtung. Die auf diesem Gebiete erteilten DR.-Patente sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Seifensieder-Ztg. **43**. 763—64. 20/9. 783—85. 27/9. Mitteilungen des Deutschen Ingenieur-Vereins in Mähren **9**. 1—15. Sep. vom Vf. Vortrag im Deutschen Ingenieur-Verein in Mähren vom 5/2.) SCHÖNFELD.

T. Jurgens und **W. Meigen**, *Über das Verhalten der Hydroxylgruppe bei der nickelkatalytischen Reduktion von Oxyfettsäuren.* Vff. berichten über Reduktionsverss. von *Ricinusöl*, *Ricinolsäure und deren Äthylester* in Ggw. von *Ni* als Katalysator. Die Verss. wurden in einem Rührbecher aus Cu und in einem Bodenrohrkolben durchgeführt. Der 10% Ni enthaltende Katalysator wurde dargestellt durch Fällung von $NiSO_4$ mit Sodalsg., Vermischen des gewaschenen Nd. mit Kieselgur und Reduktion bei 450°. Die Reduktion von Ricinusöl bei Tempp. von 140—240° ergab, daß bei höherer Temp. eine Spaltung des Neutralfettes unter B. freier S. eintritt. Die *Hydroxylgruppe* wird bei 140° nicht erheblich angegriffen. Bei 240° ist die OH-Gruppe zum größten Teil (nach 1 Stde.) reduziert (Hydroxylzahl = 47). Die Doppelbindung ist bei den bei 140—240° durchgeführten Verss. nach 1 Stde. fast gänzlich reduziert. 240° ist eine für die Nickelkatalyse zu hohe Temp. F. des bei 140° gehärteten Öles 83°. Aus den Verss. folgt: Abspaltung der OH-Gruppe und Absättigung der Doppelbindung verlaufen immer nebeneinander. Die Reduktion der OH-Gruppe nimmt mit der Temp. zu. Bei 100° wird die Doppelbindung wesentlich schneller reduziert als die OH-Gruppe. Überdruck hat die Reduktion der Doppelbindung des Ricinusöls bei 100° stark begünstigt, auf die Abspaltung der OH-Gruppe war er ohne Einfluß. Bei 150° durchgeführte Verss. ergaben, daß höherer Druck der Reduktion der OH-Gruppe entgegenwirkt. Bei 250° geht die Reduktion der OH-Gruppe schneller als die der Doppelbindung; nach 1 Stde. ist die OH-Gruppe zu 81% abgespalten. Sorgt man bei den Reduktionsverss. im Autoklaven dafür, daß dem Wasserdampf Gelegenheit gegeben wird, sich aus dem Autoklaven zu entfernen, so wird auch die Hydroxylgruppe zu einem bedeutend höheren Betrage reduziert. — Härtung von Ricinolsäureäthylester (SZ. 13,9, VZ. 181, EZ. 167, Hydroxylzahl 142, JZ. 80). Bei 150° wird (nach 1 Stde.) hauptsächlich die Doppelbindung reduziert, während die Hydroxylzahl nur um etwa 20 abnimmt. Bei 250° ist die OH-Gruppe nach 1 Stde. fast gänzlich abgespalten, während die Jodzahl im Gegensatz zum Ricinusöl nur wenig abnimmt. — *Ricinolsäure* verändert sich bei der Reduktion bei 150° nur sehr wenig, auch die OH-Gruppe wird nur wenig reduziert. Bei 250° wurde die Doppelbindung fast gar nicht reduziert, die OH-Gruppe ist dagegen gänzlich abgespalten worden. —

Härtung von Ricinusöl mit Ni-Oxyden nach ERDMANN. Mit NiO, Ni_2O_3 und Ni-Carbonat ließ sich Ricinusöl (bei 250°) nur bis zum F. 30—35° härten. Die Hydroxylgruppe wird hier erheblich schneller reduziert als die Doppelbindung. (Chemische Umschau d. Fett- u. Harz-Ind. **23**. 99—102. August. 116—20. September.) SCHÖNFELD.

Charles Baskerville, *Das Raffinieren pflanzlicher und tierischer Öle.* Nach einleitenden Bemerkungen über Zus. u. Gewinnung der Öle werden die Stoffe besprochen, die in den Rohölen vorhanden sind und durch das Raffinieren entfernt werden sollen, und die verschiedenen Arten der Raffinierung. Vf. berichtet dann insbesondere über ein Verf. zur Herst. neutraler raffinierter Öle (U. S. P. Nr. 1105743, 1105744, 1114095, 1130698). Danach wird das Rohöl gewöhnlich mit 2% in geeigneter Weise zubereiteter Cellulose und einer zureichenden Menge NaOH innig gemischt und auf 45—65° erhitzt, bis „Brechen" eintritt. Um die Abscheidung der entstandenen geringen Mengen Seife, die sich mit dem Öl emulgiert haben u. nur schwer davon zu trennen sind, zu erleichtern, wird nun wasserfreies Na_2SO_4 hinzugefügt und filtriert. Das erhaltene Öl ist neutral und kann noch von Geruchsstoffen befreit und gebleicht werden. Das Verf. ist schnell ausführbar und führt zu geringeren Verlusten an Öl als die bisherigen Verff. (Vgl. Vf., S. 164.) (Journ. Franklin Inst. **181**. 733—46. Juni [10/2.*].) RÜHLE.

Georg Buchner, *Über die Seife und deren Waschwirkung.* Die hauptsächlichsten Wasch-, bezw. Reinigungswrkgg. der Seife lassen sich auch durch geeignete Kombinationen von mineralischen kolloidalen oder kolloidveranlagten Stoffen erzielen. (Seifensieder-Ztg. **43**. 781—82. 27/9. 803—4. 4/10.) SCHÖNFELD.

Bela Lach, *Die Lage der Kerzenindustrie in Österreich-Ungarn.* Schilderung der gegenwärtigen Verhältnisse. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **19**. 185—86. 1/10.) SCHÖNFELD.

J. Marcusson, *Normen für Erzeugnisse der Asphaltindustrie.* (Vgl. S. 704.) Zusammenstellung der Lieferungsbedingungen für Asphaltmehl (Stampfasphalt). Mastix (Gußasphalt), Goudron, Asphaltklebemassen, Dachpappen, Isolierplatten und Teer, Angaben über die Prüfungsverff. usw. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **34**. 40—55.) SCHÖNFELD.

F. Fichter und **Emil Müller**, *Die Erschwerung der Seide mit Stannichlorid als chemische Reaktion.* (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **42**. 123—41. 15/8. — C. **1916**. I. 188.) SCHÖNFELD.

H. Rowley, *Die Verwertung von Xanthorrhoea und Makrozamia in Westaustralien.* Kurze Bemerkung des Vfs. zur Besprechung seines Vortrages hierüber. (S. 529.) (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 680. 30/6.) RÜHLE.

J. M. Wilkie, *Die Frage der Sparsamkeit mit Brennstoffen.* Vf. gibt einen Überblick über den Vortrag BONES hierüber (vgl. S. 286). Erörterung. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 674—75. 30/6. [29/3.*].) RÜHLE.

Franz Fischer und **Wilhelm Schneider**, *Über die Aufarbeitung des Braunkohlengeneratorteers.* (Vgl. FISCHER, SCHNEIDER und HILPERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 252; C. **1916**. I. 663.) Eine unmittelbare *Destillation des Braunkohlenteers* ist wegen des außerordentlich starken Schäumens (infolge des Gehaltes an W. und an Kohlenstaub) nicht möglich. Die Dest. mit gewöhnlichem und überhitztem Wasserdampf, überhitzter Luft, die Tropfdest., sowie die Dest. nach Reinigung

durch Zentrifugieren (mit und ohne NaCl-Zusatz) war zwar ausführbar, gab aber keine industriell verwertbare Verff.; am besten gelang noch die Dest. nach Zumischen von etwa der gleichen Menge Lösungsbenzol in der für Wasserbestst. wasserhaltiger Teere üblichen Art. In glatter Weise gelingt die Dest., wenn der Teer, mit gleichen Teilen gebrannten Kalkes verknetet, aus eisernen Retorten destilliert wird. Man erhielt neben einem Koksrückstand (ohne den beigemengten Kalk berechnet) von 34% ein Gesamtdestillat von 39—43%, bestehend aus 6—7% W., 2—4% Wasser-Ölemulsion und 28—32% wasserfreies (dunkelbraunes) Rohöl (2—3% Vorlauf bis 200°, 14—16% Heizöl bei 200—305°, 11—12% über 305° sd.); außerdem entwichen unangenehm riechende Gase in reichlicher Menge. Die bei 305° sd. dunkelbraune, leicht bewegliche Fraktion (Geruch teerig, $D.^{15}$ 0,950, Flammpunkt 38°, Verbrennungswärme 9648 WE.) enthielt 10—20% in NaOH l. Stoffe und etwa 4% basische Bestandteile. Die Fraktion 200—305° kann als Heizöl verwendet werden ($D.^{15}$ 0,965; Viscosität bei 20° 1,42; Flammpunkt über 75°; bei 0° keine Abscheidung; Verbrennungswärme 9611 WE.). Der über 305° sd. Rückstand bildet eine schwarze, butterartige M., aus der sich durch Dest. bis 360° und Ausfrieren bei 0° Paraffin in großen, fast weißen Schuppen (Ausbeute 11%; E. 55—56°) gewinnen läßt.

Da der bei der *Destillation des Braunkohlenteers mit Kalk* verbleibende Koksrückstand wegen des Kalkgehaltes schlecht verwendbar ist, versuchten Vff., andere Zusätze, wie Ziegelmehl, Kokspulver, Braunkohlenpulver. Ausgezeichnet bewährte sich *Zusatz von Braunkohlenbrikettpulver* (3,5—4,5 Tle. zu 3 Tln. Generatorteer); bei der Dest. des Gemenges erhielten Vff. neben einem bröckligen, grauschwarzen Koksrückstand von 50% (Verbrennungswärme 7020 WE.) ein Gesamtdestillat von 31,6%, welches neben W. und Emulsion, bezogen auf den Rohteer, 35,9% Rohöl (4,4% Vorlauf bis 200°; 18,4% Heizöl, bei 200—305° sd. und einem Flammpunkt von 81°; 12,9% über 305° sd. Fraktion, aus der sich bei 0° 12% Paraffin mit E. 53—54° gewinnen ließ) enthielt.

Wirtschaftlicher als die *Destillation von Generatorteer-Braunkohlenbriketts* scheint die *Extraktion* der durch mehrwöchentliches Liegenlassen *gehärteten Briketts* oder direktes *Ausschütteln des Generatorteers mit Benzin und Benzol.* Das Verf. läßt sich auch mit der Dest. zur Heizölgewinnung verbinden, indem der Rückstand nach der Dest. bis 300—350° extrahiert wird. Bei der Extraktion von Briketts mit Bzn. erhielt man aus dem Teer 40—45% eines dunkelbraunen, salbenartigen Stoffes, der sich gut zum Fetten von Leder eignet. Durch Ozonisieren des Benzinextraktes bei Ggw. von Na_2CO_3-Lsg. wird der salbenartige Stoff hellgelb und geruchlos; außerdem scheiden sich harz- oder lackartige Stoffe ab, während die alkal. Lsg. beim Ansäuern eine braune, zähe Fl. (Fettsäuren?) gibt. Aus dem Rückstand vom Benzinextrakt lassen sich mit Bzl. noch etwa 20% schwarze, lackartige Stoffe gewinnen. Der Extraktionsrückstand läßt sich durch Druck brikettieren und als Brennstoff verwenden. (Stahl u. Eisen **36**. 549—54. 8/6. Mühlheim-Ruhr. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung.) Groschuff.

Josef Dollinger, *Die Gewinnung der Benzolkohlenwasserstoffe aus Steinkohlengas und die neue Leichtölanlage des Gaswerkes Wien-Simmering.* Beschreibung der einschlägigen Verff. und einer neuen Benzolgewinnungsanlage. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **19**. 173—77. 15/9.) Schönfeld.

M. M. Richter, *Ist Benzol elektrisch erregbar?* In einer Erwiderung an C. A. Schaumann, der angegeben hatte, daß Benzol im Gegensatz zu Benzin nicht elektrisch erregbar sei (Deutsche Färber-Ztg. **52**. Nr. 28) bemerkt Vf., daß er schon 1893 in seiner Monographie: „Die Benzinbrände in den chemischen

Väschereien," auf S. 30 auf die *elektrische Erregbarkeit des Benzols* hingewiesen abe. Bei kurzer Nachprüfung des zurzeit zum Waschen benutzten gewöhnlichen *Handelsbenzols* konnten Spannungen von 4—5000 Volt festgestellt werden. (Deutsche Färber-Ztg. **52**. 441. 15/10. Karlsruhe i. B.) FÖRSTER.

H. R. Procter und **Donald Burton**, *Das Schwellen gelatinöser Gewebe.* Besprechung des Vortrages S. 287. (Vgl. auch PROCTER u. WILSON, S. 401.) (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 675—76. 30/6. [3/5.*]). RÜHLE.

Patente.

Kl. 23a. Nr. 294778 vom 21/8. 1912. [21/10. 1916].

Friedrich Bergius, Hannover, *Verfahren zur Gewinnung von hellem und fast geruchlosem Tran*, dadurch gekennzeichnet, daß man von Eiweiß befreiten Tran im geschlossenen Gefäß mehrere Stunden auf eine Temp. zwischen 250 u. 300° erhitzt.

Kl. 45l. Nr. 294833 vom 15/1. 1916. [23/10. 1916].

Arwed Wieler, Aachen, *Verfahren, gerbstoffhaltige Pflanzenteile in braunen oder schwarzen Tönen zu färben.* Durch Behandlung mit Ammoniak oder flüchtigen Ammoniumverbb. oder Phenolen oder Pyridinen in Dampfform werden die Pflanzengerbstoffe in in W. unl. gefärbte Verbb. übergeführt.

Kl. 75c. Nr. 293374 vom 22/10. 1912. [18/10. 1916].

Georg Stolle, Kiel, *Verfahren zum Herstellen von metallischen Überzügen mittels gasförmiger Druckmittel.* Das feste, flüssige, staubförmige Überzugsmaterial wird ganz in dampfförmigen Zustand übergeführt u. so auf die Unterlage aufgeschleudert.

Kl. 78c. Nr. 294813 vom 4/12. 1914. [25/10. 1916].

Dinamite Nobel-Società Anonima, Genua, *Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phenyläther des Glycerins oder die aus anderen Phenolen mit Glycerin oder mit anderen mehrwertigen Alkoholen gebildeten Äther in geeigneter Weise nitriert. Man erhält z. B. aus dem Diphenyläther des Glycerins, den Hexanitrodiphenyläther, $NO_2 \cdot O \cdot CH[CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_3)_3]_2$, einen schwach gelb gefärbten Körper, der unter teilweiser Zers. bei 158—162° schm.

Kl. 80b. Nr. 294661 vom 10/8. 1913. [14/10. 1916].

Chemische Fabriken Kurt Albert und **Ludwig Berend**, Amöneburg b. Biebrich a. Rh., *Verfahren der Herstellung von Kohlenstoffsteinen und Kohlenstoffsteinmassen durch Einlagerung von Kohlenstoff.* Man erhält Kohlenstoffsteine mit äußerst innigem Gefüge dadurch, daß man wss. Emulsionen von organischen Körpern, wie Teer, Pech, Teeröl, Asphalt, fetten Ölen u. a. m., die einen organischen, an der Kohlenstoffbildung teilnehmenden Stoff als Emulsionsträger enthalten, mit gemahlenem Koks preßt und im geschlossenen Ofen verkokt.

Kl. 80b. Nr. 294796 vom 18/5. 1911. [21/10. 1916].

Emil Podszus, Neukölln, *Verfahren der Herstellung sehr dünnwandiger Gegenstände aus nicht tonhaltigen Stoffen, wie feuerfesten Oxyden.* Als Formmasse wird ein dünnfl. gießbarer Brei verwendet, bestehend aus der nötigen Flüssigkeitsmenge, der zur Trockenfestigkeit genügenden Menge Bindemittels von mindestens $^1/_2$%

und einem auf Korngrößen, wie solche von etwa 0,005 mm Durchmesser und darunter, außerordentlich fein gemahlenem Pulver. Diese M. wird in einer oder mehreren Schichten durch Eintauchen, Überstreichen, Übergießen, Überspritzen, Überstäuben über eine verbrennliche Form oder eine unverbrennliche, nicht saugend auf die Fl. der M. wirkende Form aufgebracht, nachdem diese mit einer für sich entfernbaren Grundschicht belegt worden ist, die bei porösen Formen deren Saugwrkg. verhindert. Zur Erzielung besonders gleichmäßiger Erzeugnisse wird die Ausgangsmasse vor dem Mahlen auf hohe Temp. vorgebrannt oder geschmolzen.

Kl. 80b. Nr. 294924 vom 7/9. 1913. [28/10. 1916].

Wilhelm Koch & Co., Neukölln, *Verfahren zur Gewinnung von Rohmaterialien aus Bauschutt.* Durch mechanische Sortierung und Aufbereitung wird Sand und kohlensaurer Kalk gewonnen, während die größeren Steine entfallen und zwecks weiterer Verwertung zerkleinert werden können.

Kl. 80c. Nr. 294539 vom 5/1. 1915. [9/10. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 291070.)

Friedrich Schott, Heidelberg, *Verfahren zur Gewinnung der in den Abgasen von Brennöfen für Portlandzement enthaltenen Salze.* Nach dem Hauptpatent werden die Abgase durch einen Dampfkessel und einen Speisewasservorwärmer und dann durch eine Filterkammer geleitet. Die Ausbeute an Salzen in der Filterkammer ist größer, wenn die Gase durch Einschaltung einer Trockentrommel beim Eintritt in die Filterkammer so weit abgekühlt sind, daß die Kondensation der vorhandenen Feuchtigkeit beginnt.

Kl. 85a. Nr. 294779 vom 9/1. 1914. [26/10. 1916].

Conrad Meihof, Swinemünde, *Verfahren zur Ausscheidung und Entfernung von Luft oder Gasen aus Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, unter Vakuum*, bei welchem in einem in die Druckleitung eingeschalteten Behälter beliebiger Form und Größe der Unterdruck durch die Saugwrkg. der durchfließenden, bezw. austretenden Fl. erzeugt und unterhalten wird. Zwecks Abführung der ausgeschiedenen Luft- oder Gasmenge wird der Abfluß zeitweise selbsttätig unterbrochen, so daß die zufließende Fl. die ausgeschiedenen Gase durch selbsttätig wirkende Ventile, Verschlüsse o. dgl. aus dem Entgaser verdrängt.

Kl. 85c. Nr. 294957 vom 8/9. 1914. [28/10. 1916].

Gustav ter Meer und **Karl Reubold**, Hannover-Linden, *Verfahren zur Reinigung organische Stoffe enthaltender Abwässer mittels elektrischen Stromes* unter Zusatz von fällenden Salzen als Elektrolyten. Den Abwässern wird als Elektrolyt Aluminiumsulfat in einer Menge zugesetzt, die etwa $^1/_8$—$^1/_4$ der zur Ausfällung der Kolloide benötigten Menge entspricht.

Bibliographie.

Anschütz, R., Die Bedeutung der Chemie für den Weltkrieg. Bonn 1915. gr. 8. 40 SS.

Kanitz, A., Temperatur und Lebensvorgänge. Berlin 1915. gr. 8. IX u. 175 SS. m. 11 Figuren. Mark 9.

Parow, E., Handbuch der Kartoffeltrocknerei. 2., vermehrte Auflage. Berlin 1916. gr. 8. XVI u. 516 SS. m. 12 Tafeln u. 107 Figuren. Leinenband. Mark 22.

Schluß der Redaktion: den 13. November 1916.

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band II. Nr. 24/25. 13. Dezember.

Apparate.

M. S. Losanitch, *Ein neues Sicherheitsventil.* Beschreibung einer Vorrichtung zur Verhinderung des Zurücksteigens des W. in *Wasserstrahlpumpen.* Das zurücksteigende W. tritt in einen Sicherheitsbehälter ein, in dem sich Hg befindet, drückt dieses durch sein Gewicht in ein in den Behälter eingeschmolzenes Glasrohr, das sich oben erweitert und T-förmig gabelt, füllt dessen beide Arme und schließt so das an den einen Arm angeschlossene zu evakuierende Gefäß vollständig ab. Um das Abfließen des in den Behälter eingetretenen W. in die Pumpe zu bewirken, wird ein mit dem Rohr im Innern des Behälters verbundenes Hahnrohr geöffnet. Nach dem Schließen dieses Hahnrohrs wird der Behälter wieder evakuiert, das Hg fällt im Steigrohr, und das zu evakuierende Gefäß steht wieder automatisch in Verb. mit der Pumpe. (Chem. News 113. 218. 12/5. Belgrad. Univ. Chem. Inst.) BUGGE.

Ralph W. G. Wyckoff, *Ein Apparat zur Bestimmung der Ionen in einer Lösung.* Der App. besteht im wesentlichen aus einem U-Rohr, dessen beide Schenkel durch Hähne abgeschlossen werden können, und in dessen Mitte ein unten fein ausgezogenes Glasrohr aufgesetzt ist, das im oberen Teile erweitert und mit einem Hahn mit feiner Bohrung versehen ist. Der App. befindet sich in einem mit k. fließendem W. gefüllten Glasgefäß. Die Elektroden sind aus Pt. Die Versuchsanordnung gestattet z. B. zu zeigen, daß bei der Elektrolyse von Kupfersulfat in HNO_3 das Cu-Ion an die Kathode, das SO_4-Ion an die Anode wandert; er wurde ferner zur Best. der Ladung auf anorganischen *Kolloiden* benutzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1711 bis 1712. Geneva N. Y. HOBART Coll. Lab.) BUGGE.

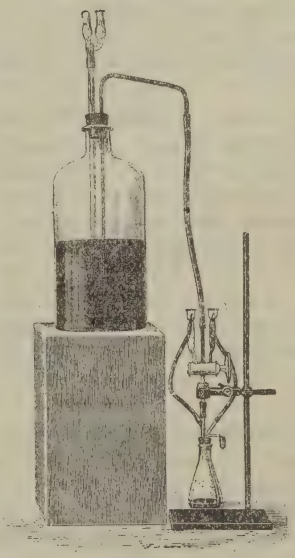


Fig. 6.

R. Tambach und **Ph. Zutavern**. *Ein neuer Abfüllapparat mit gleichzeitigem Zu- und Ablauf.* Die Apparatur, die aus zwei Meßgefäßen besteht, besitzt nur einen Zulauf u. einen Ablauf; durch geeignete Hahnkonstruktion wird bewirkt , daß durch einen Hahngriff das eine Meßgefäß sich füllt, wenn das andere entleert wird. Die Meßgefäße sind Pipetten mit Überlauf. In Fig. 6 ist durch Verbindung der Abmeßvorrichtung mit einer MARIOTTEschen Flasche der Zulauf so geregelt, daß der Überfluß auf ein Minimum beschränkt wird. Der App. ist von der Firma L. HORMUTH, Inh. W. VETTER, Heidelberg, zu beziehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 268. 11/7.) FÖRSTER.

M. Wagenaar, *Laboratoriumsmitteilungen. Eindampfen von Wasser mit Hilfe eines Heberohres.* Das in einer Meßflasche befindliche W. wird mittels Heber in eine Pt-Schale gebracht, in der das Wasser verdampft. Bei einer Tropfenzahl von 35—40 in der Min. wird die Schale höchstens halbvoll, so daß keine Gefahr des Überlaufens besteht. Die Vorrichtung eignet sich, um größere Mengen W. in einer kleinen Schale zu verdampfen. — Durch eine kleine Änderung läßt sich der Rückflußkühler von SCHOORL (Pharmaceutisch Weekblad **1905**. 237; C. **1905**. I. 1290) in einen *Eiskühler* verwandeln (s. Fig. 7). (Pharmaceutisch Weekblad **53**. 960—62. 15/7. Utrecht.) SCHÖNF.

Fig. 7.

Saugetrichter, *ohne Gummi- oder Korkstopfen, nach Deichsel.* (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 324. 15/8; — C. **1916**. II. 535.) RÜHLE.

C. Baumann und **J. Großfeld**, *Abwägeschiffchen für Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl.* Die Schiffchen bestehen aus Pergamentpapier, besitzen prismatische Gestalt (6×1×1 cm), ein Gewicht von 0,26—0,29 g u. ein Fassungsvermögen bis zu etwa 5 g. Der N-Gehalt eines Schiffchens beträgt nur 0,00014 g, entsprechend 0,04 ccm $^1/_4$-n. Lauge, liegt also innerhalb der Versuchsfehler. Zu beziehen von MACHEREY, NAGEL & Co. in Düren. (Chem.-Ztg. **40**. 792. 16/9.; Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 364. 3/10. [19/8.] Pharm. Zentralhalle **57**. 647—48. 28/9.) RÜHLE.

G. Frerichs, *Neue Laboratoriumsöfen für Gasheizung nach Frerichs und Normann.* Vf. beschreibt an Hand verschiedener Abbildungen nach Einrichtung und Handhabung einen Ofen für organische Elementaranalyse, bei dem durch Verwendung von Kieselgursteinen als Isoliermasse neben anderen Vorteilen eine große Wärmeersparnis erreicht wird, sowie einen Tiegelglühofen und eine Tiegelofenbank, mit denen mit einem kleinen TECLU-HUGERSHOFFschen Brenner Tempp. von 1050—1100° erreicht wurden. Die App. sind von FRANZ HUGERSHOFF in Leipzig zu beziehen. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 367—68. 10/10. [11/9.] Bonn.) RÜHLE.

James Colquhoun Irvine, *Ein einfacher Apparat zum Filtrieren unter vermindertem Druck.* Beschreibung eines kleinen App. zur Filtration von sirupöser Fl. u. dgl. an der Saugpumpe. Er besteht aus einer mit Dreiweghahn zur Pumpe und einem unteren Ablaßhahn versehenen Rohr, das in seinem oberen Teil den Trichter oder Goochtiegel oder dergl. trägt. (Biochem. Journ. **9**. 321—22. Sept. [7/7.] University of St. Andrews.) FRANCK.

Paul Klees, *Apparate zur volumetrischen Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl und Eisen und deren Legierungen.* Der auf S. 624 beschriebene App. ist eine Nachahmung des App. des Vfs. (Vgl. Stahl u. Eisen **1913**. 449.) (Chem.-Ztg. **40**. 866. 11/10. Düsseldorf.) SCHÖNFELD.

Ströhlein & Co., *Apparat zur volumetrischen Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl und Eisen und deren Legierungen.* Erwiderung. (Chem.-Ztg. **40**. 866. 11/10. Düsseldorf.) SCHÖNFELD.

Otto Ruff und **Georg Lauschke**, *Arbeiten im Gebiet hoher Temperaturen IX. Über die Herstellung von Zirkongefäßen.* (VIII. RUFF, KEILICH, Ztschr. f. anorg. Ch. **88**. 410; C. **1914**. II. 1094.) (Forts. von RUFF, SEIFERHELD und SUDA, Ztschr. f. anorg. Ch. **82**. 373; C. **1913**. II. 1201; RUFF, SEIFERHELD und BRUSCHKE,

Ztschr. f. anorg. Ch. **86**. 389; C. **1914**. I. 1787; RUFF und LAUSCHKE, Ztschr. f. anorg. Ch. **87**. 198; C. **1914**. II. 449; vgl. ferner RUFF, „Forschungsarb. des Ver. deutscher Ingenieure" Heft 147. **1914**.) Vff. bringen zu ihrer letzten Arbeit noch Ergänzungen; hauptsächlich berichten sie über Verff., die Porigkeit der aus Zirkondioxyd gebrannten Gegenstände zu verringern u., wenn möglich, gasdichte Scherben herzustellen. Dies könnte geschehen durch Wahl von Art u. Menge des zuzusetzenden fremden Oxyds u. durch Anwendung höherer Brenntempp. als der bisher gebrauchten. Zu diesem Zweck mußten die *Feuerbeständigkeit* (Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit, Reduzierbarkeit) der verschiedenen Oxyde, sowie das günstigste Mischungsverhältnis mit ZrO_2 u. die günstigsten Brenntempp. festgestellt werden, unter denen dichte u. haltbare Gegenstände erzielt werden. Als Maßstab für die *Schmelzbarkeit* dienten die Tempp. des sichtbaren Schmelzens, kleiner Zylinder oder zylindrischer Tiegel in einem elektrischen Vakuumofen mit Kohlerohrwiderstand, für die *Flüchtigkeit* das sichtbare Verdampfen, sowie die Gewichtsänderung, für die *Dichtigkeit* die Schwindung u. die Porigkeit.

Als *Ausgangsmaterialien* dienten rohes u. reines *Zirkondioxyd* von WESENFELD, DICKE & Co. in Barmen-Rittershausen mit 83,53, bezw. 98,73% ZrO_2 (F. des letzteren 2563° ± 10° bei 25 mm Druck; $D.^{18,5}$ 5,53—5,74, je nach der Temp. des Verglühens), gefälltes *Siliciumdioxyd* (schmolz bei 1850° zu einer Kugel zusammen), *Berylliumoxyd* von DE HAEN in Seelze (F. 2410°), *Magnesia* (Glühverlust 13,4%; beginnt bei 2000° zu verdampfen u. war bei 2694° fast völlig verdampft, ohne zu schmelzen), *Tonerde* von KAHLBAUM in Berlin (F. 2005—2008°), *Thordioxyd* (Glühverlust 0,07%; verdampft bei 2450°, ohne zu schmelzen), *Yttererde* von KUHNHEIM & Co. in Berlin (F. 2410°; beginnt bei 2350° zu verdampfen), als Bindemittel Weizenstärke. Bei Zusatz von 1 Teil SiO_2 auf 100 Teile ZrO_2 war der F. ca. 2540°, 3 ca. 2545°, 6 ca. 2519°; bei Zusatz von 1 Teil BeO ca. 2553°, 3 ca. 2475°, 6 ca. 2445°; bei Zusatz von 1 Teil MgO ca. 2600°, 3 ca. 2560°, 6 ca. 2475°; bei Zusatz von 1 Teil Al_2O_3 ca. 2576°, 3 ca. 2522°, 6 ca. 2506°; bei Zusatz von 1 Teil ThO_2 ca. 2574°, 3 ca. 2597°, 6 ca. 2587°; bei Zusatz von 1 Teil Y_2O_3 ca. 2579°, 3 ca. 2589°, 6 ca. 2595°. BeO, Al_2O_3, Y_2O_3 u. ThO_2 eignen sich wegen der günstigen Lage ihrer FF. u. ihres geringen Verdampfens zwischen 2000 u. 2400° gut als Zusätze zu ZrO_2. Y_2O_3 u. ThO_2 werden zwar leicht zu Carbiden reduziert; in der Mischung mit ZrO_2 schienen aber beide vor der Reduktion geschützt u. der F. des ZrO_2 kaum erniedrigt, sondern erhöht.

Für die *Herstellung von Tiegeln aus Zirkondioxyd* ist der Zusatz der richtigen Menge W. zum Oxyd wesentlich. Zu wenig W. bedingt leicht zerbrechliche lockere Ware, zu viel beeinflußt die Arbeit des Stampfens u. Pressens ungünstig u. kann dazu führen, daß die eben aus der Presse gehobenen Tiegel in sich zusammensinken. Vff. setzten so viel W. zu, daß die M. bröcklig, also nicht mehr staubförmig u. noch nicht schmierig war (bei niedrig geglühten etwa 9% mit Stärkezusatz, bei den höher geglühten etwa 10% ohne Bindemittel). Nach dem Trocknen (erst an der Luft, dann bei 120—140°) wurden die Tiegel in einen großen Hessischen Tiegel eingesetzt u. in einem ROESSLERschen Ofen (bei etwa 1500°) vorgebrannt u. dann, durch Einstellen in einen größeren Zirkontiegel vor Reduktion geschützt, im RUFFschen Kohlerohrwiderstandsofen bei 2000, 2200 u. 2400° und ca. 30 mm Druck fertiggebrannt. — Tiegel aus rohem Zirkondioxyd veränderten ihre Form schon unterhalb 2000° wesentlich; die M. erweichte, wurde infolge Verdampfens der weniger feuerfesten Bestandteile blasig, und der Tiegel sank in sich zusammen, da die Verunreinigung den F. des ZrO_2 herabdrückten. Tiegel aus reinem ZrO_2 ohne Zusätze werden um so dichter, bei je höherer Temp. sie gebrannt werden; doch gelang es niemals, ohne Zusätze wirklich dichte Gefäße zu erhalten. Dagegen ließen sich aus reinem ZrO_2 u. geeigneten Zusätzen oberhalb 2000° sehr

brauchbare dichte Tiegel herstellen. Will man bei 2000° fertig brennen, so ist etwa 1% Al_2O_3, bei 2200° etwa 1% ThO_2, bei 2400° etwa 1—3% Y_2O_3 der geeignete Zusatz. Größere Zusätze sind zwecklos u. erhöhen die Porigkeit. BeO und MgO verringern, in kleinen Mengen angewendet, die Porigkeit gleichfalls, aber nicht in demselben Maße. SiO_2 wirkt als Zusatz ungünstig. Bezüglich der weiteren Einzelheiten über das Verh. der verschiedenen MM. beim Erhitzen muß auf das Original verwiesen werden.

Die *Analyse der gebrannten Zirkonmassen* wurde im allgemeinen wie früher ausgeführt. Nur die Mischungen von ZrO_2 mit ThO_2 u. Y_2O_3 wurden mit HF aufgeschlossen. ZrO_2 ist in HF ll.; wenn „reines“ ZrO_2 des Handels mit HF, wie es in der Regel der Fall ist, einen Rückstand hinterläßt, so sind Verunreinigungen vorhanden, deren Natur noch aufzuklären bleibt. Da ZrF_4 in W. u. 40%iger HF ll., ThF_4 bei 25° in verd. HF. swl., lo läßt sich darauf eine *analytische Trennung von Zirkon und Thorium* gründen. Unvollkommen war dagegen die *Trennung von Zirkon und Yttererde* auf diesem Wege; auch andere Verff. gaben keine guten Resultate. Ztschr. f. anorg. Ch. **97**. 73—112. 12/9. [5/7.] Danzig u. Breslau. Anorg.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Allgemeine und physikalische Chemie.

John Waddell, *Die Stellung der häufig vorkommenden Elemente im periodischen System.* Vf. weist darauf hin, daß eine Beziehung besteht zwischen den At.-Geww. der *Elemente* und dem Betrage, in dem sie in der Erdkruste vorhanden sind: im allgemeinen kommt das erste Element in jeder Gruppe nur in geringer Menge in der Erdkruste vor, dann folgen Elemente mit größerer Verbreitung, und nach einem sehr weit verbreiteten Element folgen wieder solche mit abnehmender Häufigkeit. Abweichend von dieser Regel verhalten sich nur Argon und Sauerstoff. (Chem. News **113**. 289—91. 23/6. Kingston, Canada. Queen's Univ.) BUGGE.

J. Beckenkamp, *Krystallstruktur und chemische Valenz.* Vortrag, gehalten in der Physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg am 20/7. (Süddeutsche Apotheker-Ztg. **56**. Nr. 64. 8/8.) FÖRSTER.

William D. Harkins und **R. E. Hall**, *Das periodische System und die Eigenschaften der Elemente.* Berichtigung zu der Arbeit auf S. 784, betreffend die At.-Geww. von Holmium und Dysprosium. (Ztschr. f. anorg. Ch. **97**. 336. 12/10. [10/7.] Chicago. Univ. Kent Chemical Lab.) BUGGE.

A. de Gramont, *Über die spektralanalytische Kontrolle bei Atomgewichtsbestimmungen.* Vf. gibt eine Liste der Verunreinigungen, die man bei den reinsten Proben der verschiedenen Elemente im allgemeinen noch spektralanalytisch findet. (Journ. de Chim. physique **14**. 336—39. 30/9.) BYK.

Carl Neuberg, *Hydrotropische Erscheinungen.* I. Mitteilung. Als „Hydrotropie“ wird die bei wss. Lsgg. zahlreicher Salze beobachtete Fähigkeit bezeichnet, in W. unl. Substanzen in wss. Lsg. überzuführen. Hydrotropisch sind nach den bisherigen Feststellungen z. B. die Salze der Benzoesäure, Benzolsulfosäure, deren beider Homologen und Substitutionsprodukte, der Naphthoesäuren und ihrer Derivate, Naphthalinsulfosäuren, Thiophencarbonsäure, Brenzschleimsäure, Phenylessigsäure und homologer fettaromatischer SS. Besonders ausgeprägt sind es Salze hydroaromatischer SS., wie der Naphthensäuren und der Sylvin- und Abietinsäure

In W. unl. Substanzen verschiedener Körperklassen unterliegen ihrer Wrkg., so KW-stoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester, Nitrokörper, aliphatische und aromatische Basen, Alkaloide, Farbstoffe, Fette, Lipoide, Stärke, Proteine, in gewissem Grade auch Harnsäure. Es ergeben sich daraus manche Möglichkeiten bezgl. physiologischer Vorgänge und Aussichten für chemisch-methodologische und pharmakologische Verwertung. — Die Kationen der Salze scheinen ohne Bedeutung, eine Rolle spielt die Löslichkeit, da die Konzentration der Lsgg. häufig ausschlaggebend ist. Auch die Temp. übt oft starken Einfluß. — Unter den bisher geprüften und wirksam befundenen SS. befinden sich einige im Tier- und Pflanzenreich verbreitete (Benzoesäure wirkt auch noch nach Paarung zur Hippursäure), ferner bekannte Heil- und Desinfektionsmittel. Die Wrkg. erstreckt sich übrigens auch auf anorganische Substanzen, z. B. $MgCO_3$, $CaCO_3$, Mg-Phosphat, sowie auf Ca- und Mg-Seifen. — Zur Erklärung der Erscheinung wird man an Kombinationsverbindungen im Sinne Werners, für manche Fälle wohl auch an Verbb. vom Bau des sogen. Salzeiweiß im Sinne von Pauli denken können. Die Einzelheiten der Verss. mit den verschiedenen Substanzen müssen im Original nachgelesen werden. (Biochem. Ztschr. **76**. 107—76. 10/8. Berlin-Dahlem. Chem. Abtlg. des Kaiser Wilhelm-Inst. f. experiment. Therapie.) Spiegel.

C. Neuberg, *Über Hydrotropie.* Der Inhalt stimmt im wesentlichen mit dem hier im vorst. Ref. behandelten Arbeit überein. Als hydrotropische Substanzen sind hier noch aufgeführt: Salze von *SS. des Thiophen- und Furanrings*, der *Oxysäuren Mandelsäure*) und ungesättigten SS. (*Zimtsäure*), auch von *SS. der aliphatischen Reihe* mit einem Maximum bei der C_5- und C_6-Reihe (*Valeriansäure* und *Capronsäure*); bisweilen wirken auch bestimmte Derivate der SS., die *Amide* ähnlich, selbst *Harnstoff* und *Thioharnstoff*. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1916**. 1034—42. [27/7.*] Berlin-Dahlem. Chem. Abt. des Kaiser Wilhelm-Inst. f. experiment. Therapie.) Spiegel.

Maurice Prud'homme, *Einige Folgerungen aus dem Eötvös-Ramsayschen Gesetz.* Vf. gibt in Ergänzung dieses Gesetzes eine lineare Beziehung zwischen *Oberflächenspannung und Temp.*, die allerdings nicht so weit an den kritischen Punkt heran gilt wie die genannte Regel. Er zieht einige Folgerungen aus ihr, indem er sie mit der ursprünglichen Regel kombiniert. (Journ. de Chim. physique **4**. 285—90. 30/9.) Byk.

Gerrit Bakker, *Die Struktur der Capillarschicht und die Konstante von Avogadro.* Im wesentlichen schon referiert; siehe Ztschr. f. physik. Ch. **90**. 89; C. **1915**. II. 300 und S. 537. (Ann. Phys. [9] **5**. 78—112. Jan./Febr.) Bugge.

T. Marusawa, *Über Flockung kolloidaler Systeme.* (Vgl. Traube und Köhler, Intern. Ztschr. f. Biol. **2**. 42. 197; C. **1916**. I. 713.) Es wird die Flockung kolloidaler Systeme (Arsensulfid- und Eisenhydroxydhydrosol, Kaolin und Kohle, Albumin und Lecithin, Blutserum, Milch und Bakterienemulsionen) durch SS., Schwermetallsalze und Farbstoffe untersucht. Die Gesamtheit der Versuche führte zu dem Ergebnisse, daß die Theorien von Hardy und Bredig, nach denen die Flockung allein von der Wertigkeit der entgegengesetzt geladenen Ionen abhängen soll, nicht ausreicht, sondern es zeigt sich, daß auch das Potential (der Haftdruck) der Ionen in erster Linie die Flockung bedingt. Es kehrt sich in der Säurereihe das Flockungsvermögen um, je nachdem das zu flockende kolloidale System elektropositiv oder elektronegativ ist. Elektropositive Systeme werden am besten durch Weinsäure, Zitronensäure usw., elektronegative durch Salpetersäure, Trichloressigsäure usw.

geflockt. Im großen und ganzen ist die Flockungsreihe für verschiedene kolloide Systeme in erster Annäherung additiver Natur und setzt sich aus zwei Konstanten zusammen, deren eine vom kolloiden System, die andere vom flockenden Agens herrührt. (Intern. Ztsch. f. Biol. **2**. 430—43. 4/7. [10/3.] Techn. Hochschule Charlottenburg.) FRANCK.

Georg Wiegner, *Neue Probleme der Kolloidchemie.* Nach einem zusammenfassenden Überblick über die Ergebnisse der neueren Forschung, besonders derjenigen VAN BEMMELENS, werden die neuesten Probleme der Kolloidchemie erörtert und anschließend auf praktische Anwendungen der Gelchemie in der Agrikulturchemie hingewiesen. (Chem.-Ztg. **40**. 653—55. 2/8. 682—84. 12/8. 693—94. 16/8.) FÖRSTER.

W. Herz, *Über das Verhältnis von Siedepunkt zu kritischer Temperatur.* (Vgl. S. 300.) Die Beziehung, „der $Kp._{760}$ ist etwa $^2/_3$ der kritischen Temp.“, ist gleichzeitig mit GULDBERG (Ztschr. f. physik. Ch. **5**. 374 [1890]) auch von GUYE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **4**. 262) ausgesprochen; Vf. schlägt deshalb vor, diese als die Regel von GULDBERG-GUYE zu bezeichnen. GUYE hebt weiter hervor, daß der $Kp._{10—20}$ die Hälfte der kritischen Temp. beträgt. Vf. zeigt, daß diese „zweite GUYEsche Regel“ für einige homologe Reihen organischer Verbb. im allgemeinen zutrifft; die $Kpp._{10—20}$ nehmen ebenfalls mit wachsendem Kohlenstoffgehalt schneller zu als die kritischen Tempp. Nach der Regel von RAMSAY und YOUNG ist nun anzunehmen, daß die Kpp. auch bei anderen Drucken zur kritischen Temp. ein annähernd konstantes Verhältnis haben werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **96**. 289 bis 290. 1/8. [16/6.] Breslau. Pharmaz. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

P. G. Nutting, *Einige quantitative Angaben über Metallniederschläge an Kathoden.* Mit einigen App., die zur Herst. halbdurchscheinender Pt-Spiegel dienten und gut übereinstimmende Werte gaben, wurde eine Zahl von Ndd. erzeugt zur Best. der Veränderung der reflektierenden Wrkg., der Transmission, D. u. M. des niedergeschlagenen Metalles. Die Ergebnisse sind in verschiedenen Kurven veranschaulicht, zu denen kurze Erläuterungen gegeben werden. (Journ. Franklin Inst. **182**. 115—16. Juli. [Juni]. Rochester N. Y. Research Lab. Eastman Kodak Comp.) RÜHLE.

G. Gouy, *Über den veränderlichen Zustand gasförmiger Gemische, welche der Schwere unterliegen, mit Anwendungen auf die Atmosphären der Erde und der Sonne.* Ausführlicher Bericht über zwei schon früher kurz referierte Arbeiten; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 186 u. **158**. 664; C. **1913**. II. 1078 u. **1914**. I. 1539. (Ann. Phys. [9] **5**. 121—30. März/April.) BUGGE.

C.-E. Guye, *Über die Hypothese eines molekularen elektrostatischen Feldes in den komprimierten Gasen und über die Erscheinung der disruptiven Entladung.* (Vgl. C.-E. GUYE und H. GUYE, Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **20**. 111; C. **1905**. II. 944.) Das Maximum des Explosionspotentials, das Vf. früher in der Nähe des Maximums der Kompressibilität am N_2 beobachtet hatte, kann durch die Theorie der Stoßionisation allein nicht erklärt werden. Vf. betrachtet daher die Wrkg. eines molekularen elektrostatischen Feldes, das sich in komprimierten Gasen dem äußeren Felde überlagern soll, und das so die Stoßionisation und den Durchgang der disruptiven Entladung erleichtert. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **42**. 14—19. 15/7. 29/6.) BYK.

C.-E. Guye, *Über die Gleichung der disruptiven Entladung und über die Möglichkeit von drei Arten von Explosionspotentialen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Gleichung

der disruptiven Entladung auf Grund der Theorie der Stoßionisation kann auf drei charakteristisch verschiedene Arten erfüllt werden. Diese drei Möglichkeiten werden mathematisch diskutiert. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **42**. 20—23. 15/7.) Byk.

A. Leduc, *Ausdehnungskoeffizienten der Gase. Anwendungen. — Innerer Druck und innere Arbeit. Der Versuch von Lord Kelvin und Joule. Vollkommener Zustand der wahren Gase.* Vf. berechnet die *Ausdehnungskoeffizienten der Gase* auf Grund der Kenntnis ihrer Kompressibilität und des Begriffs der korrespondierenden Zustände. Die Berechnung wird gegen früher dadurch vereinfacht, daß bei der Darst. der Kompressibilität von dem Druck 0 anstatt vom Druck 1 Atmosphäre ausgegangen wird. Von folgenden Gasen werden die berechneten „wahren Koeffizienten" α_0 u. β_0 angegeben: *H, N, CO, O, NO, CH_4, CO_2, N_2O, HCl, C_2H_4, C_2H_2, C_4H_6, PH_3, H_2S, NH_3, Cl, CN, SO_2, $(CH_3)_2O$, $CH_3 \cdot NH_2$, CH_3Cl.* Für die meisten dieser Gase wurde ferner der innere Druck berechnet, d. h. der Koeffizient dv in dem Ausdruck für die innere Expansionsarbeit $\overline{\omega} = Jl - p = T \cdot dp/dT - p = p(\beta T - 1)$. Der innere Druck ist für ein gegebenes Gas bei konstanter, oberhalb der kritischen liegender Temp. sehr deutlich proportional dem Quadrat des äußeren Drucks. Unterhalb dieser Temp. nimmt er rascher zu. Er ist ferner, für verschiedene Gase bei demselben Druck und derselben reduzierten Temp. $\geqq 1$, umgekehrt proportional dem kritischen Druck; unterhalb der kritischen Temp. ist die Änderung etwas rascher. In Übereinstimmung mit der Anschauung Amagats zeigte der innere Druck umgekehrte Proportionalität mit dem Quadrat des Vol. des Mol. Er nimmt mit wachsender Temp. ab und nähert sich dann einem Grenzwert. Da die van der Waalssche Formel die Unabhängigkeit des inneren Druckes von der Temp. fordert, muß sie aufgegeben werden. Die vereinfachte Formel von Clausius ist der van der Waalsschen überlegen, gibt aber, wie alle klassischen Zustandsgleichungen, sehr ungenaue Werte für $\overline{\omega}$. Folgende Gleichung des Vf. verdient den Vorzug: $\overline{\omega}/\pi = A\,\alpha^{\chi}$ oder $\overline{\omega}/\pi = A \times 10^{\alpha/T}$ ($\alpha = \Theta$ cr log a) oder $\overline{\omega} = B/v^2 \times b^{1/T}$.

Die Kenntnis des Ausdehnungskoeffizienten β gestattet die unmittelbare Berechnung der inneren Ausdehnungsarbeit der Gase; diejenige des Koeffizienten α erlaubt die Berechnung der durch die Entspannung bei dem bekannten Vers. von Lord Kelvin und Joule hervorgerufenen Temperaturabnahme. Die Kelvinschen Gesetze werden näher kritisch untersucht und mit den Erfahrungen des Vf. verglichen. Im Zustande höchster Verdünnung gehorchen die Gase dem Gesetze von Mariotte nicht mehr, wohl aber den übrigen Gesetzen für ein vollkommenes Gas. Ein wahres Gas kann dem Gesetz von Mariotte nur gehorchen, wenn seine reduzierte Temp. zwischen 1 und 2,56 liegt, und zwar bei jeder Temp. unter einem oder zwei bestimmten Drucken. Das Gay-Lussacsche Gesetz gilt für ein wahres Gas bei demselben Druck nur bei einer Temp., welche weit oberhalb der vorhergehenden Temp. liegt. Die Gesetze von Charles und von Joule haben niemals für ein wahres Gas strenge Gültigkeit. Vf. betont schließlich erneut die Überlegenheit seiner empirischen Formeln über die Formeln von van der Waals und Clausius und zeigt, wie man, von diesen klassischen Formeln ausgehend, zu den von ihm gezogenen Schlußfolgerungen gelangt. (Ann. Phys. [9] **5**. 180 — 217. März/April.) Bugge.

J. Baillaud, *Die Methode der Farbenskala bei der photographischen Photometrie.* Vf. beschreibt die Ausführung des Verf. und untersucht seine Genauigkeit. (Ann. Phys. [9] **5**. 131—79. März/April.) Bugge.

Lüppo-Cramer, *Kolloidchemie und Photographie. XXXIX.* (vgl. S. 212). *Zur Entwicklungsbeschleunigung und Schleierbildung durch Farbstoffe.* Ein Vergleich zwischen der entwicklungsbeschleunigenden Wrkg. der Neutralsalze u. der Isocyaninfarbstoffe ergab, daß die letztere in der in Betracht kommenden außerordentlich starken Verd. (1 : 50000 bis 1 : 100000) noch sehr viel größer ist als die der Neutralsalze in den stärksten Konzentrationen (10% Na_2SO_4 auf den Entwickler). Es steht dies im Einklang mit der sehr viel stärkeren Wrkg. der basischen Farbstoffe als Koagulatoren für Ag. Pinachromlsg. gibt unter diesen Umständen bei Anwendung von Hydrochinonentwickler einen starken Schleier. XL. *Ausflockungsreaktionen der Bromsilbersole.* Da Kolloide entgegengesetzter Ladung sich gegenseitig ausfällen, so vermutete Vf., daß durch negativ geladenes Ag-Kolloid positives Bromsilbersol, wie man es bei Silbersalzüberschuß erhält, direkt als Photobromid ausgeflockt werden würde. Man erhält in der Tat unter diesen Umständen rosarot gefärbtes Photobromid. Basische Farbstoffe flocken die mit Bromsalzüberschuß hergestellten negativen Bromsilbersole aus, während die s. Farbstoffe umgekehrt die mit Silbersalzüberschuß hergestellten positiven Sole ausflocken. XLI. *Farbstoffschutzwirkungen.* Die Eosinfarbstoffe zersetzen eine auffallende Schutzwirkung gegenüber der reifenden Wrkg. des NH_3 innerhalb einer hochdispersen Bromsilbergelatineemulsion. Die Rk. ist sehr allgemein sowohl bei basischen wie bei s. Farbstoffen zu beobachten und ist auch unabhängig vom Ladungssinne des Bromsilbersols. Es kommt nur darauf an, daß der Farbstoff nicht in zu kleinen Mengen angewendet wird. (Kolloid-Zeitschrift **19**. 17—22. Juli. [27/6.] Frankfurt a. M. Wissenschaftl. Lab. der Dr. C. Schleussner A.-G.) Byk.

R. E. Crowther, *Eine Bemerkung zu dem Chromverstärkungsverfahren.* Das Chromverf. zur Verstärkung photographischer Bilder gelangte zur Bedeutung durch Piper und Carnegie, die wesentliche Verbesserungen des ursprünglichen Eder-schen Verf., das in einem Bleichen und Wiederentwickeln und dabei eintretender mehr oder weniger weitgeheneer Verstärkung bestand, erreichten. Vf. war bestrebt, den Grad der Oxydation des Cr in der Cr-Ag-Verb. festzustellen, da es ihm unwahrscheinlich erschien, daß, wie Piper meint, das Cr im Chromozustande darin vorliege. Dahingehende Verss. führten zu dem Schlusse, daß die Verstärkung des Bildes auf der B. eines braunen Nd. einer kolloidalen Chromiverb. beruhe, die eine Adsorptionsverb. entweder von CrO_3 oder des Dichromats und eines basischen Chromihydroxyds zu sein scheint. (Vgl. nachf. Ref.) (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 817. 15/8. [3/3.*].) Rühle.

R. E. Crowther, *Die Verhinderung der Umkehrung oder Solarisation in photographischen Negativen.* Von den vielerlei Ursachen, die zu einem Mißerfolge beim Entwickeln photographischer Platten führen, will Vf. nur diejenigen besprechen, die unter der Bezeichnung „Überexponieren“ zusammengefaßt werden. Die hierbei obwaltenden Verhältnisse werden an Hand der Entw. des photographischen Verf. und dazu vorliegender Literatur zusammenfassend besprochen. (Vgl. vorst. Ref.) (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 817—20. 15/8. [3/3.*].) Rühle.

Fred E. Wright, *Messung der Brechungsindices von Flüssigkeitstropfen.* Die verschiedenen Methoden der Best. werden besprochen. Der Gebrauch eines zerstreuenden Lichtschirms in Verb. mit der Quelle des monochromatischen Lichts wird empfohlen. Ein neues Hohlprisma, welches mittels der Methode der Autokollimation oder minimaler Ablenkung, oder nach der Methode von Gifford gebraucht werden kann, wird auch beschrieben. Nach Vf. gibt die Methode der streifenden Incidenz gute Resultate, wenn man den Tropfen auf dem Abbe-Pulf-

RICHschen Krystalltotalrefraktometer mit einem Stück eines speziell hergestellten Stanniols bedeckt. 5 neue Methoden zur Best. der Brechungsindices von Tropfen unter dem petrographischen Mikroskop werden auch angeführt, wovon die, welche nur eine planparallele Glasplatte mit hohem Brechungsindex u. mit einer unter 60° abgeschliffenen Kante erfordert, die einfachste u. bequemste sein soll. (Journ. of the Washington Academy of sciences **4**. 269—79; N. Jahrb. f. Mineral. **1916**. II. 8. 12/8. Ref. KRAUS.) ETZOLD.

Gouy, *Über die Katoptrik der X-Strahlen und ihre Anwendung auf einen Spektrographen mit wirklichen Brennpunkten.* Vf. schlägt vor, mit Hilfe der Reflexion an Krystallflächen wirkliche *X-Strahlenbrennpunkte* zu erzeugen. Ihre Anwendung bei einem Spektrographen würde für die Unters. von X-Strahlenspektren vorteilhaft sein. (Ann. Phys. [9] **5**. 241—48. Mai/Juni.) BUGGE.

W. H. Bragg, *X-Strahlen und Krystallstruktur, unter besonderer Berücksichtigung gewisser Salze.* (Vgl. S. 543) Zusammenfassender Vortrag, gehalten am 4. Mai in einer Versammlung des Institute of Metals in London. (Chem. News **113**. 217. 12/5.) BUGGE.

R. Ledoux-Lebard und **A. Dauvillier**, *Theoretische und experimentelle Untersuchungen über die Grundlagen der Strahlenmessung.* (Vgl. S. 121.) Die Analyse und die genaue Best. der *X-Strahlen* wird dadurch erschwert, daß die homogenen Kathodenstrahlen eine heterogene X-Strahlung erzeugen, die ein Gemisch verschiedener Strahlungsarten darstellt. Vff. empfehlen daher die Verwendung von besonderen Röntgenröhren, die nicht mehr ein Spektrum, sondern eine Spektrallinie erzeugen, d. h. eine monochromatische Strahlung (oder wenigstens ein Spektrum, das nur noch sehr wenig Linien zeigt) liefern. Die Einzelheiten über die Konstruktion einer derartigen Röhre sind im Original nachzulesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 171—74. 14/8.) BUGGE.

L. Gay, *Das Selbstprodukt der Ausdehnsamkeit.* (Vgl. Journ. de Chim. physique **13**. 402; C. **1916**. I. 496). Vf. hat in seiner Doctorarbeit (GAUTHIER-VILLARS 1914) den Begriff der Ausdehnungsspannung („Tension d'expansibilité) eingeführt. Nunmehr betrachtet er für ein Gemisch mehrerer Komponenten ein Prod. solcher Ausdehnungsspannungen, das er Selbstprod. der Ausdehnsamkeit nennt. Er führt mit diesem eine Reihe thermodynamischer Betrachtungen aus, die sich kurz nicht wiedergeben lassen. Es zeigt sich eine Ähnlichkeit dieses Prod. mit dem thermodynamischen Potential bei konstantem Druck. (Journ. de Chim. physique **14**. 291 bis 327. 30/9. [7/2.] Vogesenarmee, Feldzug 1914—15—16.) BYK.

Thadée Peczalski, *Änderung der spezifischen Wärmen der Gase mit dem Druck.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 770; C. **1914**. I. 11.) Um experimentell die Änderung der spezifischen Wärme bei konstantem Druck C mit dem Druck zu finden, untersucht man die Funktion $C_1 = 1/(T - T_0)\int_{T_0}^{T} C\,dT$. Für die Änderung von C stehen häufig nur annähernde oder ganz ungenaue Daten zur Verfügung. Vf. leitet nun folgende Formeln ab:

$$C(p) - C(p_0) = -\frac{RTF}{MJm}(e^{mp} - e^{mp_0}) \text{ und } c(v) - c(v_0) = -\frac{RTG}{JMn}(e^{n/v} - e^{n/v_0});$$

hierin ist $F = 2a_1 + T\frac{da_1}{dT}$ und $G = 2b_1 + T\frac{db_1}{dT}$. Die Änderung von C

mit p ist ziemlich schlecht und nur für ein kleines Bereich bekannt; es genügt daher, zu Vergleichszwecken nur den ersten Ausdruck von $C(p) - C(p_0)$ in Betracht zu ziehen: $C(p) = C(p_0) + i(p - p_0)$; hierin ist:

$$i = -\frac{RT}{JM}\left(2a_1 + T\frac{da_1}{dT}\right) = -\frac{RTF}{MJ}.$$

Wendet man die früher erhaltene Beziehung $a_1 = -\frac{g}{(T-T_0)^2} + \frac{2h}{(T-T_0)^3}$ auf die Berechnung von i an, so erhält man für *Luft* und *Wasserstoff* Werte, die im Einklang stehen mit den Anschauungen Amagats, der aus den Kurven für $\frac{d^2v}{dT^2}$ geschlossen hat, daß die Änderung von $C(p)$ mit steigender Temp. abnimmt. Der Wert für $C(p)$ geht bei sehr hohen Drucken durch ein Maximum. Die oben an erster Stelle angegebene Gleichung gilt nur bis zu einer bestimmten Grenze, die bei hohen Tempp. 100 Atm. oder mehr erreichen kann; in keinem Falle kann sie das Maximum von $C(p)$ zeigen.

Um die erhaltenen Formeln mit den Versuchsdaten zu vergleichen, muß C_1 oder wenigstens der Wert einiger Ausdrücke seiner Entw. gefunden werden. Vf. entwickelt daher die Gleichung $C(p) - Cp_0 \ldots$ nach $p - p_0$. Die Berechnung dieses Koeffizienten gibt Resultate, welche mit den Verss. von Lussana nicht in Übereinstimmung stehen. Diese zeigen eine Änderung von C_1 mit p an, welche für verschiedene Gase von derselben Größenordnung ist, was offenbar nicht mit dem Gesetz der korrespondierenden Zustände in Einklang zu bringen ist. Die Änderung von C_1 mit p erweist sich manchmal deutlich unabhängig von den Temperaturgrenzen, innerhalb welcher die Messungen angestellt wurden. Liegen diese Grenzen weit auseinander, so erhält man nicht mehr übereinstimmende Werte. (Ann. Phys. [9] **5**. 113—20. Januar/Februar.) Bugge.

James Kendall und **James Eliot Booge**, *Untersuchungen über Katalyse. I. Die Additionsverbindungen von Estern mit organischen Säuren.* Vff. untersuchten die B. binärer Verbb. vom Typus Ester-S. mittels der Gefrierpunktsmethode. Die Existenz derartiger Verbb. ist bisher unbewiesen angenommen worden, um den Mechanismus der Esterhydrolyse durch katalytische Wrkg. von SS. zu erklären. Mit *Trichloressigsäure* als Säurekomponente konnten Vff. 13 Oxoniumverbb. von Estern isolieren. Dagegen ließen sich die Additionsverbb. von Estern mit *Chloressigsäure* und mit *Essigsäure* nicht isolieren. Diejenigen Ester, die keine isolierbaren Verbb. mit Trichloressigsäure ergaben, waren Ester starker SS. (z. B. Dimethyloxalat) oder Phenylester mittelstarker SS. (z. B. Phenylbenzoat und -salicylat). Vff. halten die B. von *Oxoniumsalzen* für eine allgemeine Erscheinung in Systemen Ester-S. Die Ergebnisse ihrer Unters. stehen völlig im Einklang mit der Theorie der B. von Zwischenverbb. bei der Säurekatalyse der Esterhydrolyse.

Trichloressigsäure zeigte nach längerem Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum einen F. von 58°. — *Äthylacetat:* Gefrierpunkt $-83° \pm 1°$. $CH_3COOC_2H_5, CCl_3COOH$: krystallisiert in großen, glänzenden Platten vom F. —27,5°. — *α-Naphthylacetat* (aus Acetylchlorid und α-Naphthol) wird gereinigt durch Entfärben mit Tierkohle und dreimaliges Umkrystallisieren aus A. und schließlich aus CCl_4. $CH_3COO \cdot C_{10}H_7(\alpha), CCl_3COOH$: krystallisiert in prismatischen Nadeln, F. 10,7°. — *β-Naphthylacetat* (aus β-Naphthol und Essigsäureanhydrid): Reinigung durch wiederholtes rasches Umkrystallisieren aus A. unterhalb 0°. $CH_3COO \cdot C_{10}H_7(\beta), CCl_3COOH$: dünne Platten, F. 66,3°. — *Äthylbenzoat:* Kp. 208,3—208,6, F. —32,7°. Eine zweite Modifikation schm. bei —40°. $C_6H_5COOC_2H_5, CCl_3COOH$: Nadelbündel, F. —23,4°. — *Methylbenzoat* (aus Benzoesäure und absol. Methylalkohol durch Sättigen mit

HCl): die bei 197,8° sd. Fraktion hat den F. —12,3°. Außerdem existiert eine metastabile krystalline Form mit dem F. —13,7°. $C_6H_5COOCH_3$, CCl_3COOH: zwei in Nadeln krystallisierende Modifikationen vom F. —10,6 und —8,8°. — *Benzylbenzoat:* F. 18,3°. $C_6H_5COOCH_2C_6H_5$, CCl_3COOH: Nadelhaufen, F. 11,9°. — *Methylanisat* (aus Anissäure, absol. Methylalkohol und H_2SO_4 am Rückflußkühler): F. der aus Methylalkohol durch Abkühlen auf 0° umkrystallisierten Substanz 48,3°. $CH_3OC_6H_4COOCH_3$, CCl_3COOH: kleine, glänzende Nadeln, F. —6,3°. Die metastabile Form hat einen niedrigeren F. — *Zimtsäuremethylester* (erhalten durch Einleiten von HCl in eine Lsg. von Zimtsäure in absol. Methylalkohol): Reinigung durch Umkrystallisieren aus A. unter Zusatz von W. bis zur Trübung und Abkühlen auf 0°; F. 34,7°. $C_6H_5CHCHCOOCH_3$, CCl_3COOH: dünne Nadeln. — *Methyl-p-toluat* (aus p-Toluylsäure in absol. Methylalkohol durch Sättigen mit HCl): F. (nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol) 33,2°. $CH_3C_6H_4COOCH_3$, CCl_3COOH: rechteckige Platten, F. 9°. — *Bernsteinsäuredimethylester;* $C_2H_4(COOCH_3)_2$, $2\,CCl_3COOH$: dünne Prismen, F. 8,0°. — *Dimethylmalonat:* F. —62°. Die Verb. $CH_2(COOCH_3)_2$, CCl_3COOH ist unstabil. — *Diäthyloxalat;* $(COOC_2H_5)_2$, $2\,CCl_3COOH$: dünne, anscheinend trikline Platten, F. 3,4°. — *Terephthalsäuredimethylester:* F. 140,3°. $C_6H_4(COOCH_3)_2$, $4\,CCl_3COOH$: äußerst hygroskopische Krystalle, F. 27,9°.

Folgende Systeme ergaben keine isolierbaren Additionsverbb., ließen aber deren B. in der fl. Phase aus dem Verlauf der erhaltenen Gefrierpunktskurven erkennen: *Trichloressigsäure* mit *Phenylbenzoat, Phenylsalicylat, Bernsteinsäurediäthylester, Dimethyloxalat; Chloressigsäure* mit *Dimethyloxalat, Bernsteinsäuredimethylester, Zimtsäuremethylester; Essigsäure* mit *Dimethyloxalat, Bernsteinsäuredimethylester.* (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1712—36. Sept. [29/5.] New York. Columbia Univ. NICHOL's Lab. of Inorganic Chem.) BUGGE.

Anorganische Chemie.

A. Leduc, *Die latente Schmelzwärme des Eises und der dritte internationale Kältekongreß (Washington—Chicago, September 1913).* Vf. berichtet über die bisher vorliegenden Arbeiten über die *latente Schmelzwärme* des *Eises* und kommt, in Übereinstimmung mit dem auf dem Kältekongreß 1913 erstatteten Bericht des Bureau of Standards, zu dem Schluß, daß der zuverlässigste Wert für diese Größe 79,6 cal. (15°) ist. (Ann. Phys. [9] **5**. 5—17. Jan./Febr.) BUGGE.

A. Tian, *Umwandlungen und chemisches Gleichgewicht des Wassers und der Lösungen von Wasserstoffperoxyd im ultravioletten Licht.* Nach einer allgemeinen Betrachtung der photochemischen Vorgänge, insbesondere ihrer Beziehungen zur Lichtabsorption, erörtert Vf. die Zers. des *Wasserstoffperoxyds* durch das Licht. H_2O_2 gehorcht dem BEERschen Gesetz. Die photochemische Zers. von H_2O_2-Lsg. ist ein monomolekularer Vorgang, einerlei, welche Konzentration die Lsgg. haben. Zwischen der photochemischen Wrkg. u. der einfallenden Lichtenergie besteht Proportionalität. Der Temperaturkoeffizient a der photochemischen Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2, der gegeben ist durch die Formel $\log a = 10/(A_2 - t_1) \cdot \log v_2/v_1$, konnte im Mittel zu 1,15 (für einen Bereich von 10—30° u. mit einem möglichen Fehler von höchstens 2—3%) bestimmt werden. Hydroxylionen erhöhen die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 im Licht sehr; H-Ionen verringern sie schwach. Die Zersetzungsgeschwindigkeiten, die man bei H_2O_2-Lsgg. in gewöhnlichem destillierten W. (Leitfähigkeit $\gamma = 5{,}7 \cdot 10^{-6}$) beobachtet, sind etwa dreimal größer als die von Lsgg. in sehr reinem W. ($\gamma = 1{,}7 \cdot 10^{-6}$). Die im Dunkeln

nur langsam vor sich gehende gegenseitige Zers. von H_2O_2 u. *Ozon* ($O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2O_2$) wird durch ultraviolettes Licht stark beschleunigt. Die genaue Berechnung der Beschleunigung wird aber erschwert durch die Unmöglichkeit, die Ozonkonzentration der Lsg. konstant zu halten, u. durch die energische Absorption der ultravioletten Strahlen durch das Ozon.

Die experimentelle Unters. der *photochemischen Zers. des W.* ergab folgende Resultate: Sobald das W. den ultravioletten Strahlen ausgesetzt wird, findet eine Entw. von H_2 u. O_2 statt. Die Zus. des Gemisches ändert sich in der Weise, daß zunächst nur sehr wenig O_2 auftritt, dessen Menge dann zunimmt und schließlich konstant wird. Zunächst findet hierbei eine Oxydierung des W. statt, das gebildete H_2O_2 zersetzt sich teilweise, u. schließlich wird ebensoviel H_2O_2 gebildet wie zersetzt. Von diesem Augenblick an ist die Zus. des Gases dieselbe wie die eines Gemisches $2H_2 + O_2$. Die gesamte H_2-Entw. würde ein Maß für die Geschwindigkeit der Zers. des W. sein, wenn nicht Wasserstoff durch eine sekundäre Rk. absorbiert würde; die rasche Abnahme der entwickelten H_2-Menge spricht für das Eintreten einer derartigen sekundären Rk., nämlich einer Reduktion des H_2O_2 durch H_2 unter B. von W. Der gel. Sauerstoff übt keine direkte oxydierende Wrkg. auf das W. im ultravioletten Licht aus; aber dadurch, das er sich mit dem durch die Zers. des W. gebildeten H_2 (wahrscheinlich zu H_2O_2) verbindet, verhindert er die Beschränkung des Vorgangs durch die umgekehrte Rk. Die Peroxydationsgeschwindigkeit des W. wäre demnach das Ergebnis der beiden Rkk. $2H_2O = H_2O_2 + 2H$ u. $2H + O_2 = H_2O_2$; sie wäre also doppelt so groß wie die Geschwindigkeit der Zers. des von Luft befreiten W. Jedenfalls gibt die Anfangsgeschwindigkeit des lufthaltigen W., die leicht experimentell zu bestimmen ist, in relativem Werte ein Maß für die Zers. des W. durch Licht.

In der von einer Hg-Lampe mit niedriger Spannung gelieferten zusammengesetzten Strahlung ist nur eine Strahlengruppe enthalten, welche die Zers. des W. bewirkt. Die Wellenlänge dieser Strahlen ist etwa 1850 λ. Alle Strahlungen mit Wellenlängen $\lambda < 1900$ sind imstande, W. zu zersetzen. Die aktiven Strahlen sind diejenigen, welche vom W. absorbiert werden. Vf. untersuchte ferner die Rolle der Staubteilchen u. der Luftionen bei der Zers. des W. durch ultraviolettes Licht, den Einfluß der Temp. u. die Wrkg. von Fremdstoffen. Er kommt zu dem Resultat, daß die Anschauung von E. Bloch, nach der W. infolge der Ggw. von Staubteilchen photoelektrisch wird, unhaltbar ist; die Zers. des W. durch das Licht der von ihm absorbierten Strahlen ist eine echte photochemische Rk. Der Temperaturkoeffizient der Zersetzungsgeschwindigkeit ist für das Gebiet 8—20° 1,137. KOH u. NaOH sind ohne merkbare chemische Wrkg. auf die vom Licht auf W. ausgeübte Zers.; die zu beobachtende Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit ist auf die Absorption zurückzuführen, welche diese Stoffe auf die wirksamen Strahlen ausüben. Hiermit wird auch die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Verwendung des gewöhnlichen destillierten W. verständlich, welches Glasbestandteile gel. enthält.

Die im vorstehenden einzeln auseinandergesetzten Rkk. kommen bei der Erörterung der Umwandlungen u. des schließlichen Gleichgewichts in bestrahltem W. u. bestrahltem Wasserstoffsuperoxyd zusammen in Betracht. In längeren Ausführungen erörtert der Vf. die aus den oben dargelegten Verhältnissen sich ergebenden Gesetze, nach denen sich das Verhalten von W. u. H_2O_2 im ultravioletten Licht regelt. Da die Diskussion der hier möglichen verschiedenen Fälle sich nicht kurz wiedergeben läßt, muß das Referat sich auf das oben Mitgeteilte beschränken; im übrigen muß auf das Original verwiesen werden. (Ann. Phys. [9] **5**. 248—365. Mai/Juni.)

Bugge.

Alfred Coehn und **Karl Stuckardt**, *Die Einwirkung des Lichtes auf die Bildung und Zersetzung der Halogenwasserstoffe.* (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 722 bis 744. 10/10. [Nov. 1915.] Göttingen. Inst. f. phys. Chemie. Photochem. Abt. — C. **1916**. II. 453.) BUGGE.

L. Berceller, *Die Reaktion zwischen Jodsäure und schwefliger Säure unter dem Einflusse biologisch wichtiger Katalysatoren.* Auf die Rk. zwischen Jodsäure und SO_2 wirken Gifte, wie Quecksilbersalze, Cyanwasserstoff, viele Alkaloide wie Chinin namentlich, stark hemmend, während Morphin beschleunigend wirkt. SS. beschleunigen meist die Rk., während Basen im allgemeinen umgekehrt wirken. Für die Alkalianionen ergibt sich im wesentlichen die Haftdruckreihe, CNS und Br beschleunigen, SO_4, Oxalat und Tartration hemmen. Nichtleiter wirken im allgemeinen hemmend, ebenso Kolloide und auch die Farbstoffe. (Intern. Ztschr. f. Biol. **2**. 444 bis 452. 4/7. [20/3.] Techn. Hochschule Charlottenburg.) FRANCK.

Alexander Smith und **Herbert E. Eastlack**, *Ammoniumjodid, die Löslichkeiten und das Fehlen eines Übergangspunktes.* Es sind die Löslichkeiten von *Ammoniumjodid* in W. bei Tempp. von —19 bis +136° festgestellt. Die Löslichkeiten stellen eine einfache ansteigende Kurve dar, bei —19° lösen sich 136,7 g NH_4J in 100 g W., bei 25° 176,7 g Salz, bei 110,5° 262,4 g Salz und bei 136° 249,5 g. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1500—2. August. [12/6.] New York. Columbia Univ. NICHOL's Lab. of Inorganic Chem.) STEINHORST.

Masataka Ogawa und **Shinichi Aoyama**, *Über die Reaktionsprodukte von Schwefeldioxyd und Ammoniak.* Bei der Vereinigung von *Schwefeldioxyd* mit *Ammoniak* entstehen zwei verschiedene Substanzen: *amidoschweflige Säure*, NH_2SO_2H, u. *amidoschwefligsaures Ammonium*, $NH_2SO_2NH_4$. Verfährt man nach den Angaben von DIVERS u. OGAWA (Journ. Chem. Soc. London **77**. 327; C. **1900**. I. 651. 1010), so erhält man im Innern des mit Kältemischung gekühlten Reaktionsgefäßes das rein weiße Ammoniumamidosulfit. Nach dem Dekantieren des ammoniakalischen Ä. u. nach Entfernung des anhaftenden Ä. durch Überleiten von trockenem NH_3 bleibt die weiße Substanz in einer NH_3-Atmosphäre sogar bei Zimmertemp. (14°) einige Zeit unverändert. Wird unter denselben Versuchsbedingungen mit überschüssigem O_2 gearbeitet, so erhält man die blaßgelbe amidoschweflige S., die sich bei Zimmertemp. spontan unter Orangefärbung zersetzt. Die wss. Lsg. des Salzes reagiert s. u. enthält Sulfit, Sulfat, Trithionat u. Sulfamid. Die orangefarbene oder rote Substanz, die bei der B. des Amidosulfits auftritt, ist ein Zersetzungsprod. dieses Salzes oder seiner S. Die von DIVERS u. OGAVA beschriebene *Verb.* $N_4H_{12}S_5O_{10}$ existiert nicht; sie ist als verunreinigtes *Ammoniumtrithionat* aufzufassen. (Chem. News **113**. 291—93. 23/6. Tohoku Imp. Univ. Japan.) BUGGE.

Konrad Schaefer, *Optische Untersuchungen über die Konstitution der Salpetersäure.* (*Experimentell bearbeitet mit* **H. Niggemann**.) Absorptionsuntersuchungen sind bisher wesentlich zur Analyse eines Gemisches von Substanzen unveränderlicher Konstitution verwandt worden; seltener zur Ermittlung chemischer Gleichgewichte, wie Vf. dies bei der Salpetersäure tut. Der Einfluß mehr physikalischer Veränderungen auf das Absorptionsspektrum ist bzgl. der Hydratation und der elektrolytischen Dissoziation nach den bisherigen Erfahrungen ein geringer, dagegen beträchtlich u. mannigfaltig bzgl. der Assoziation. Es wird eine kurze Übersicht über die bisherigen Unterss. betreffend die Konstitution der Salpetersäure u. ihrer Hydrate gegeben.

Experimentell handelt es sich um die Darst. reiner, d. h. von gefärbten und

auch im Ultraviolett absorbierenden Stickoxyden freier S. Kautschukverbb. sind bei der Reinigung der konz. S. durch Vakuumdest. sorgfältig zu vermeiden. Zur Photographie der ultravioletten Absorptionsspektren der verd. Salpetersäurelsgg. diente die vom Vf. früher (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **8**. 212; C. **1910**. II. 187) angegebene Apparatur. Um eine zersetzend wirkende Kautschukabdichtung zu vermeiden, wurde das Belichtungsgefäß senkrecht als Tauchgefäß angeordnet. Zur Heizung für Aufnahmen bei höherer Temp. diente ein durchbohrter Kupferblock, zu Aufnahmen bei tiefen Tempp. Umgebung des Belichtungsgefäßes mit einem Dewarmantel. Die Absorptionskurven für die verschiedenen Konzentrationen können zwar nicht in den verschiedenen Spektralbezirken miteinander verglichen werden, wohl aber für die gleiche Wellenlänge. Die Absorptionsspektren der Salpetersäure wurden für 20 verschiedene Konzentrationen von 0,05—23,7-n. ermittelt. Im Konzentrationsbereich 0,05—1,0-n. sind die Spektren identisch, wenn man die Verd. durch die Schichtdicke kompensiert. Mit Konzentrationen oberhalb 1,0-n. beginnt eine Änderung des Spektrums. Dabei geht die selektive in kontinuierliche Absorption über. Ein Vergleich der Kurven mit den schon früher vom Vf. ermittelten der Alkalinitrate zeigt die Identität der Spektren der verdünnteren Lsgg. mit diesen. Mit der Konzentration 2-n. beginnt der Übergang zum Spektrum der Alkylnitrate, und das Spektrum der 98,6%ig. S. zeigt die gleiche Charakteristik wie die letzteren. Die NO_3-Gruppe hat in der konz. Salpetersäure hiernach die gleiche Konstitution wie in den Alkylnitraten. Die Verschiedenheiten der Spektren hängen nicht oder höchstens indirekt mit dem Dissoziationszustand zusammen, wie eine quantitative Betrachtung zeigt. Auch die Hydratation ist nicht die unterscheidende Eigenschaft der beiden optisch erkennbaren Formen der Salpetersäure, wie das Fehlen von Diskontinuitäten bei den Konzentrationen etwaiger Hydrate bewies. Den Unterschied der beiden Formen der NO_3-Gruppe sucht Vf. in der STARKschen Theorie der Valenzelektronen. Eine Änderung des Lockerungskoeffizienten der gelockerten Valenzelektronen der NO_3-Gruppe würde die sehr verschiedenen chemischen Eigenschaften der verd. und der konz. Salpetersäure ebenso wie der anorganischen u. organischen Nitrate verständlich machen, und die Schwingungen dieser Elektronen bedingen die charakteristischen Absorptionsspektren. (Ztschr. f. anorg. Ch. **97**. 285—311. 12/10. [31/7.] Leipzig. Chem. Lab. d. Universität.) BYK.

Robert Schwarz, *Ammoniumsilicat*. Aus der Löslichkeit von Kieselsäure ($3SiO_2 \cdot H_2O$) in 3-n. NH_3 folgt, daß nur etwa $^1/_{50}$ der als Metasilicat aufzulösenden S. in Lsg. geht; nach etwa 200 Stdn. wird ein Maximum der Löslichkeit erreicht. Bei Wasserbadtemp. ausgeführte Verss. ergaben, daß die Löslichkeit der Kieselsäure in NH_3 vom Wassergehalt und der Modifikation der Kieselsäure abhängt. Vom Quarz wurden in 24 Stdn. nur 2,7% durch NH_3 gel., während beim Parallelversuch mit Kieselsäurehydrat 24,7% SiO_2 in Lsg. gingen. Die h. dargestellten Lsgg. zeigten Opalescenz und hatten das typische Verh. einer kolloidalen Kieselsäurelsg., die in der Kälte erhaltenen waren klar. Beim Lösen der Kieselsäure in NH_4OH tritt eine Steigerung der Leitfähigkeit ein, es erfolgt also *Silicat*bildung. Wasserfreies SiO_2 ist praktisch unl. in NH_3. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit tritt in den ersten Stunden kaum auf. Sobald jedoch das Anhydrid in das Hydrat überzugehen beginnt, tritt Löslichkeit und ein Anwachsen der Leitfähigkeit ein. — *Tetraäthylammoniumsilicat*, $[N(C_2H_5)_4]_2SiO_3$, erhalten durch 12stündiges Erhitzen von Kieselsäurehydrat mit 10%iger Tetraäthylammoniumhydroxydlsg. auf 80°; weiße amorphe M.; stark hygroskopisch; l. unzers. in W. und wss. A.; ll. in Ä.-A. mit gelber Farbe; schm. beim Erwärmen in Ä. zu einem gelben Öl, ohne in Lsg. zu

gehen; schm. beim Erhitzen unter Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2358—64. 21/10. [7/9.] Freiburg i. B. Gr.-Lichterfelde.) SCHÖNFELD.

K. A. Hofmann und **Ralf Ebert**, *Katalyse von Wasserstoff-Sauerstoffgemischen bei gewöhnlicher Temperatur an wasserbenetzten Kontakten.* Bei der Aktivierung von Chloratlsgg. durch Os bemerkte Vf. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1590; C. **1915**. I. 1088), daß in Berührung mit platinierten Tonröhren und $NaHCO_3$-Lsg., die etwas Pd-Schlamm und Os-Oxyde enthält, *H-O-Gemische unter B. von W.* verschwinden. Auffallend war, daß sich die Katalyse an einem Kontakt, der mit W. in Berührung stand, vollzog. Diesen Bedingungen steht die *Vereinigung von H und O im Gaselement* nahe, wo an den Pt-Elektroden H nnd O gleichfalls bei gewöhnlicher Temp. in W. übergehen. Vff. untersuchten, wie weit die elektrochemisch ermittelten Wrkgg. der H.-, bezw. O-Elektrode auf die *Kontaktkatalyse des Knallgases* anwendbar sind. Vff. fanden, daß das Wesen dieser Katalyse elektrochemischer Natur ist, wobei die *Potentialdifferenz der nebeneinander entw. O- und H-Elektroden* den Umsatz dieser Stoffe bedingt. Die erreichten Höchstgeschwindigkeiten betragen bei 5 qcm Kontaktfläche 70 ccm Gasumsatz in 10 Min., was für *gasanalytische Beetst.* ausreicht und sich mit sehr einfachen Vorrichtungen ausführen läßt. Allgemein ergab sich die Bedeutung der l. c. festgestellten Tatsache, daß man *durch Anwendung zweier Katalysatoren die Gesamtwrkg. weit über die Summe der Einzelwrkgg. hinaus steigern kann.* — Experimentelles. Zu den Verss. dienten poröse Tonröhren von 1 cm Durchm. und 10 cm Länge, die mit der Metallsalzlsg. getränkt und durch Glühen in reduzierender Flamme metallisiert wurden. Sie standen senkrecht in der Achse der HEMPELschen-Pipette. Oberfläche des nach Einfüllung von 100 ccm Gas aus der Fl. herausragenden Kontakts = 15 qcm. Die verwendeten Gemische enthielten 24—25 Vol. O u. 73—74 Vol. H (Normalgas). Die Geschwindigkeiten wurden gemessen durch Übertreiben von 100 ccm Gasgemisch aus der Bürette in die Pipette und Messen des nach je 10 Min. zurückgesaugten Gasrestes. Von großem Einfluß erwies sich die Rk. der Fl. — 1. Verss. mit Röhren, die mit den betreffenden Oxyden oder Metallen in der Hitze überzogen waren, ohne Anwendung eines zweiten Katalysators. Vorverss. ergaben, daß in 24 Stdn. wahrnehmbare Katalyse nur eintrat bei *Metallen der Platingruppe;* Au, Ag, Cu, Ni, letztere auch als Oxyde, Uranoxydoxydul und MnO_2 in Bicarbonatlsg. waren wirkungslos. Vff. beschränkten sich deshalb auf Verss. mit *Pt, Pd, Ir.* — $^1/_{10}$-n. KOH als Elektrolyt. Die Geschwindigkeit war bei *Pd, Pt* und *Ir* praktisch = 0. — 1,5%ig. $NaHCO_3$-Lsg. als Elektrolyt: Die Geschwindigkeit beträgt für Pt 0,3, für Pd 9,6 ccm (in 10 Min.). Bei wiederholten Verss. nahm die Geschwindigkeit ab. — 1%ig. H_2SO_4 als Elektrolyt. G. = 7,7 ccm für Pt, 4,5 ccm für Pd, 5,0 ccm für Ir. Enthält das Gas überschüssigen H, so sinkt G. sehr stark herab, steigt dann aber nach 30stündiger Füllung der Pipette mit reinem O. Vorausgehende Beladung des Kontaktes hat also einen großen Einfluß, indem der Kontakt nach H-Sättigung seine Wrkg. stark vermindert, nach O-Sättigung stark erhöht. Wiederholt man die Behandlung des Kontaktes, so steigert sich zunächst die Wirkg. der O-Beladung für Pd, bleibt fast unverändert für Ir und nimmt für Pt immer mehr ab. Das Oxydationspotential des O ist in alkal. Fl. viel geringer als in saurer. Damit hängt die Unwirksamkeit der Kontakte in alkal. und die bedeutende Wirksamkeit in saurer Lsg. zusammen. Der Einfluß der Vorbeladung der Kontakte läßt sich dahin erklären, daß die Einstellung des O-Potentials erst durch längere Vorausbehandlung mit O bewirkt wird. Durch die O-Beladung erlangen die Kontakte, insbesondere der Pd- und Ir-Kontakt eine viel größere Fähigkeit, das H-O-Gemisch zu katalysieren, als sie nach H-Beladung besitzen. Man muß annehmen, daß durch die längere O-Beladung die metallische Oberfläche sich auf

eine gute O-Aktivierung einstellt, und zwar ohne beträchtliche B. von Oxyd, daß si also zur wirksamen O-Elektrode wird und diesen Zustand noch längere Zeit bei behält, nachdem sie mit dem überschüssigen H enthaltenden Gasgemisch bedeck worden ist. Wenn man am Pd-Kontakt statt des Normalgemisches Knallgas an wendet, so zeigt dieses nur die halbe Reaktionsgeschwindigkeit. Der überschüssig H des Normalgemisches wirkt also verbessernd auf den mit O beladenen Kontakt Die H-O-Katalyse kann man sich nun wie folgt vorstellen. Die palladinierte Ober fläche ist ungleichartig und wird bei der O-Beladung nicht gleichmäßig in ein O-Elektrode umgewandelt. An den als O-Elektroden wirkenden Stellen und a dem prim. Pd-Oxyd wird der adsorbierte H_2 nur mit untergeordneter Geschwindig keit oxydiert. Zur bestmöglichen Wasserbildung bedarf er freier Metallflächen, a denen er gel. und aktiviert werden kann, um von diesen aus mit den als O-Elek troden dienenden Teilen wie ein GROVEsches Gaselement W. zu bilden. Da P infolge der großen Affinitat zum O in weitgehendem Maße mit O aktivierende Stellen bedeckt wird, verbleiben nur geringe Tle. für die H-Aktivierung. Verss ergaben, daß die Knallgaskatalyse selbst bei vielen Verss. wenig verändert wird Der H wird nach Aktivierung zu W. oxydiert, und der an den O-Elektroden ent nommene O wird aus dem Knallgas nachgeliefert. Die Oberfläche wird also hie nicht verändert. Enthält aber das Gas überschüssigen H, so werden die H-akti vierenden Stellen vermehrt, wodurch die Geschwindigkeit der Katalyse gesteiger wird. Da Pt und Ir eine geringere Affinität zum O besitzen, als Pd, so wird be Pt und Ir nach O-Beladung ein viel kleinerer Teil der Oberfläche in Oxydelement umgewandelt, als beim Pd. Hier wird dem Massenwirkungsgesetz entsprechen die größte Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zus. des Knallgases liegen. — 2. Verss mit fein verteiltem Pd. Zwecks Erzielung einer großen Oberfläche reduzierte Vff. 2 ccm 1%ig. $PdCl_2$-Lsg., vermischt mit 5 g $NaHCO_3$ in 200 g W. durch H i einer mit Glasscherben gefüllten HEMPELschen Pipette. G. nach O-Vorbeladung (i 10 Min.) = 53,8, 19,0, 6,4, 1,0, d. h. nach 40 Min. war die Katalyse fast beendet Die Oberflächenvergrößerung übte also einen großen Einfluß aus. Während di mit geglühtem Pd bedeckte Röhre in $NaHCO_3$ ihre Wirksamkeit nach öfterem Ge brauch fast verliert, bleibt fein verteiltes Pd unverändert wirksam. O-Beladung wirkt bei der zusammenhängenden Oberfläche in Ggw. von $NaHCO_3$ vermindernd H-Beladung fördernd auf die Katalye. Beim Pd-Schlamm ist das Umgekehrte de Fall, nach H-Beladung sinkt die G. auf die Hälfte. Setzt man dem fein verteilte Pd Ir zu, so verschwindet der Einfluß der Vorbeladung mit H oder O nahezu während G. der Mittelwert = 40 annimmt. Knallgas wird von dem gemischte Kontakt schneller katalysiert (G. = 63) als Normalgas. — 3. Verss. mit meh reren gleichzeitig anwesenden Katalysatoren. An einer Metallfläche is es nicht möglich, die elektromotorische Kraft des Systems und damit die Ge schwindigkeit der Katalyse auf das Höchstmaß zu bringen. Die größte G. wird man erreichen, wenn man den für O besten Aktivator mit dem für H geeignetste kombiniert. Eine mit geglühtem Pd überzogene Röhre wurde mit 5 g $NaHCO_3$ i 300 g W. und 2 ccm 1%ig. $PdCl_2$-Lsg. versetzt u. mittels H fein verteiltes Pd au der Metalloberfläche niedergeschlagen. Die Wrkg. der beiden Katalysatoren (zu sammenhängendes und lockeres Pd) war sehr gut. G. für Normalgas nach O-Beladung: 66,9, 6,4, 3,6, 2,0; nach H-Beladung: 33,0, 19,6, 10,6, 6,4. Die Kombination zweier Katalysatoren hatte also eine Gesamtwrkg., die weit über das Prod der Einzelwrkgg. hinausgeht. Andere Kombinationen von reduziertem Pd mit geglühten Metallen in Ggw. von $NaHCO_3$ stehen in der Wrkg. hinter Pd-Pd weit zurück. Pd-locker-Pt-geglüht, ergab G. = 27,4, 17,4, 12,2, 7,8 — nach H-Beladung und nach längerem Gebrauch G. = 1,6, 3,0 und G. = 17,9, 13,2, 11,0, 8,6 — nach O-Beladung, die später auf G. = 7,0, 5,8, 4,8, 4,6 abnehmen. Pd-locker — Au-Pd

Legierung geglüht, ergibt anfangs G. = 20,7, 15,9, 11,2, 7,4 — nach H-Beladung, die später auf 0,8, 2,0, 3,8, 5,0, 5,8 herabsinkt. Nach O-Beladung bleibt G. = 11,8, 10,6, 9.8, 8,4 für mehrere Beistt. konstant. Die Wrkg. von durch Ameisensäure reduziertem Pd-Pulver ist viel geringer, als die aus $PdCl_2 \cdot NaHCO_3$-Lsg. mit H reduziertem Pd. Sehr gute Erfolge erzielten aber Vff. durch Zusatz von $PtCl_4$-Lsg. zu den in saurer Lsg. stehenden metallischen Kontakten nach Sättigen mit H, wodurch das Pt als feiner Nd. auf dem Kontakt abgeschieden wurde. Die G. von Pd. geglüht in 1%ig. H_2SO_4 stieg in Ggw. von lockerem Pt von 20,8 auf 43,7 ccm nach O-Beladung und von 3,5 auf 25,0 ccm nach H-Beladung und dieses System bleibt unbegrenzt lange wirksam. Auch Zusatz von lockerem Ir erwies sich als dauernd sehr wirksam. — 4. Versuche mit Platinmetallkatalysatoren in Ggw. von O übertragenden Stoffen. Die Annahme, man könnte durch Zusatz von leicht oxydierbaren und reduzierbaren Stoffen die Wirksamkeit der Kontakte steigern, erwies sich als irrig. Die Kombination Pd locker-Pt geglüht in $NaHCO_3$ kann man zwar nach Zusatz von *Na-Vanadat* von G. = 27,4 (nach H-Beladung) auf G. = 41 steigern. Nach O-Beladung zeigt die Pipette G. = 20; das Maximum der G. liegt dann bei der Zus. des Knallgases. Bei öfterem Gebrauch nimmt die G. entschieden ab. Bei Pd locker-Pd geglüht in $NaHCO_3$ sinkt sogar die G. von 67 ccm nach O-Beladung auf 18,7 und steigt nach H-Beladung von 33 auf 39,3 ccm. Vanadinat beschleunigt also die Wrkg. des O und verzögert die des H. Bei längerem Gebrauch wird die mit $NaVO_3$ versetzte Pipette wenig wirksam und bei G. = 10 ccm fast unempfindlich gegen Vorbeladung. In 1%ig. H_2SO_4 wirken Zusätze von OsO_2 oder Vanadinat nicht merklich auf die Katalyse. Die Zusätze der H übertragenden Oxyde oder Salze waren deshalb nicht förderlich, weil sie die Potentiale des O, bezw. des H erniedrigen, ohne die dadurch verminderte Reaktionsgeschwindigkeit mittels des Umsatzes ihrer Reduktions- oder Oxydationsprodd. mit dem O und H ausgleichen zu können. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2369—89. 21/10. [28/9.] Anorg.-chem. Lab. Technische Hochschule Berlin.) Schönfeld.

T. Warynski und **S. Kouropatwinska**, *Studie über das isotherme Gleichgewicht des Systems: CO_3Ca krystallisiert + NH_4Cl aq.* Das Gleichgewicht wurde bei 60° untersucht, weil es bei dieser Temp. in wenigen Stunden sich einstellt, u. weil die Gasentwicklung (CO_2 u. NH_3) hier noch unbedeutend ist. Als Material diente sehr reiner Calcit u. Arragonit. Die Löslichkeit des Arragonits wird durch NH_4Cl erhöht, während KCl u. NaCl in dieser Beziehung nur wenig wirksam sind. Die Art des Einflusses der Konzentration von NH_4Cl spricht dafür, daß die lösende Wrkg. auf die Entionisation von CO_3'' durch bei der Hydrolyse von NH_4Cl in Freiheit gesetzte H-Ionen zurückzuführen ist. Hiernach wird das Gleichgewicht durch die Gleichung bestimmt:

$$\frac{C_{Ca^{\cdot\cdot}} \times C_{CO_3H_2}}{C_{(NH_4Cl)}} = \frac{\pi K_h}{K_c}.$$

Dabei bedeutet π das Löslichkeitsprod. von $CaCO_3$, K_h die Hydrolysenkonstante von NH_4Cl, K_c die Dissoziationskonstante von H_2CO_3, $C_{(NH_4Cl)}$ die Konzentration des dissoziierten NH_4Cl. (Journ. de Chim. physique **14**. 328—35. 30/9. Genf. Univ.-Lab. für analyt. Chemie.) Byk.

G. A. Rankin und **H. E. Mervin**. *Das ternäre System CaO-Al_2O_3-MgO.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **96**. 291—316. — C. **1916**. I. 1123.) Groschuff.

G. Oesterheld, *I. Über den Schmelzpunkt und die Schmelzwärme des Berylliums. II. Über die Legierungen des Berylliums mit Aluminium, Kupfer, Silber und*

Eisen. I. (Vgl. FICHTER u. JABLČZYNSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1604; C. **1913**. II. 125; FICHTER u. BRUNNER, Ztschr. f. anorg. Ch. **93**. 84; C. **1915**. II. 1281.) Vf. stellte nach dem Verf. von FICHTER Be elektrolytisch aus $NaBe_2F_5$ dar und schmolz das zusammengepreßte Metallpulver in einem *elektrischen Vakuumofen mit Heizspirale aus Eisenblech* unter H_2 von 20—100 mm Druck zusammen. Auf diese Weise erhielt Vf. 99,5%ig. Be mit dem *Schmelzpunkt* 1278 $\pm$ 5° (Sb 631°, Au 1064°, Ni 1451°); es enthielt wahrscheinlich etwas Berylliumcarbid in fester Lsg. Nach Haltepunktsbestst. ist die *Schmelzwärme* außerordentlich groß, nach der CROMPTONschen Regel (C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 744; C. **98**. I. 81) berechnet sie sich aus F. und At.-Gew. zu 341 cal. pro g (Au 163 cal. pro g).

II. Als Gefäßmaterial zur Herst. von *Berylliumlegierungen* sind Jenaer Glasrohre und Kohlegefäße nicht geeignet, dagegen unglasierte Porzellantiegel bei niedrigprozentigen, Magnesiatiegel (die gegen Gasdiffusion geschützt sind) bei hochprozentigen Legierungen. *Kohlenstoff* reagiert *mit geschmolzenem Beryllium* quantitativ unter B. von *Berylliumcarbid*; *Kohlenoxyd* ebenso unter B. von *Berylliumoxyd und Berylliumcarbid. Beryllium* ist *in den binären Schmelzen mit Aluminium, Kupfer, Silber und Eisen* vollkommen mischbar. Unter Atmosphärendruck siedendes *Magnesium* vermag kein *Beryllium* aufzulösen.

Die Ausarbeitung der *Zustandsdiagramme* ergab: Im *System Be-Al* scheidet sich keine Verb., sondern reines Al und eine Reihe berylliumreicher Mischkrystalle aus. Gesättigter Mischkrystall 8% Al. Eutektikum bei 644° und ca. 1,4% Be. — Im *System Be-Cu* existieren zwischen 0—80 At.-% Be 2 Verbb., Cu_2Be (F. ca. 883°) und $CuBe_3$ (F. 1206°), sowie 4 Reihen von Mischkrystallen (α-Mischkrystalle 0—10,5 At.-%, β-Misch-krystalle 23,5—45,5 At.-%, γ-Mischkrystalle 46,5—49 At.-%, δ-Mischkrystalle 70—75 At.% Be. Die Verb. Cu_2Be, sowie die nach beiden Seiten an sie anschließende Reihe der β-Mischkrystalle zerfällt bei langsamer Abkühlung in die benachbarten Endglieder der α- und γ-Mischkrystallreihen. Minimum der Schmelzkurve in der β-Reihe bei 846° und ca. 28 At.-% Be. Die Farbe des Cu geht durch 2—3% Be in Goldgelb, dann über Hellgelb in Weiß (durch 12,5% Be), darauf über Rötlichgrau von 25% Be ab in Dunkelgrau über. Die Legierungen von 0—25% Be sind leicht, die Be-reicheren schwerer in h. HNO_3 l. — Im *System Be-Ag* scheidet sich keine Verb.. sondern reines Ag und eine Reihe Be-reicher Mischkrystalle ab. Gesättigter Mischkrystall 92,5 At.-% Be (47,5% Ag). Eutektikum bei 878° und 1,4% Be (= 15,3 At.-% Be). Bei 748° zeigen die Mischkrystalle eine wahrscheinlich polymorphe Umwandlung; bei reinem Be konnte eine derartige Umwandlung bisher nicht gefunden werden. Der Zusatz von Be zum Ag erhöht die Beständigkeit gegen HNO_3. — Im *System Be-Fe* tritt eine Verb., deren Zus. wahrscheinlich $FeBe_2$ (F. zwischen 1400 und 1450°) ist, auf. Außerdem findet sich in dem (bis 62 At.-% = 21% Be) untersuchten Gebiet eine Reihe von Fe-Mischkrystallen. Gesättigter Mischkrystall 29 At.-% (= 6,2%) Be. Eutektikum bei 1155° und 38,4 At.-% (= 9,2%) Be. Die Temp. der magnetischen Umwandlung ist bei dem gesättigten Mischkrystall um 144° herabgesetzt. Da Porzellan bereits erweicht, bevor Fe schmilzt, verwendete Vf. die Masse „Extra P" der Firma HALDENWANGER.

Manche Eigenschaften des metallischen Berylliums zeigen Übergänge zu den Metalloiden. In den Legierungen zeigt es eine weitgehende Analogie mit Si und nicht mit Mg und Al. Im System Be-Al bestätigt sich die TAMANNsche Regel, daß bei der Krystallisation aus binären Schmelzen die Krystalle des höher schmelzenden Elementes mehr von dem Element mit dem niedrigeren F. zu lösen vermögen als umgekehrt. (Ztschr. f. anorg. Ch. **97**. 1—40. 12/9. [6/6.] Göttingen. Inst. für physik. Chemie.) GRÖSCHUFF.

C. James und **P. S. Willand**, *Über die Kobalticyanide der seltenen Erden.*

Neodymkobalticyanid, $Nd_2(CoC_6N_6)_2 \cdot 9H_2O$. B. durch Ausfällen einer kochenden Neodymchloridlsg. mit Kaliumkobalticyanid. Schwach lila gefärbtes, schweres Krystallpulver, das dem hexagonalen System angehört. Fast unl. in W., swl. in konz. HCl, mit NaOH leicht zersetzbar. Beim Erwärmen tritt Abspaltung von W. unter Blaufärbung ein, bei hohen Tempp. wird die Verb. völlig zers. — *Yttriumkobalticyanid*, $Y_2(CoC_6N_6)_2 \cdot 9H_2O$. B. durch Ausfällen von kochender Yttriumnitratlsg. mit h. Kaliumkobalticyanidlsg. Feiner, weißer Krystallniederschlag. Fast unl. in HCl, mit NaOH tritt Zers. ein. — *Lanthankobalticyanid*, $La_2(CoC_6N_6)_2 \cdot 9H_2O$. Schwerer Nd. hexagonaler Bipyramiden. Etwas l. in W. und HCl. — *Ceriumkobalticyanid*, $Ce_2(CoC_6N_6)_2 \cdot 9H_2O$. Krystallpulver von schwach gelber Färbung. Besitzt etwa die gleiche Löslichkeit in W. und HCl. — *Gadoliniumkobalticyanid*, $Gd_2(CoC_6H_6)_2 \cdot 9H_2O$. Sehr fein verteilter, swl. Nd. — *Ytterbiumkobalticyanid*, $Yb_2(CoC_6N_6)_2 \cdot 9H_2O$. Weißer, unl., krystallinischer Nd. Die analoge Thoriumverb. konnte nicht erhalten werden.

Über die Trennung der gemischten Oxyde. Oxyde, die *Dysprosium*, *Holmium* und *Yttrium* mit Spuren von *Erbium*, *Terbium* und *Neodym* enthalten, werden zur Trennung in HNO_3 gelöst, auf 600 ccm verd., gekocht und mehrfach mit Kaliumkobalticyanid versetzt. Die Ndd. werden mit NaOH gekocht, filtriert, gewaschen und in HNO_3 gelöst. Es werden sodann die Oxalate ausgefällt, verbrannt und in HNO_3 gelöst. Die Unters. der Lsgg. mittels des Spektroskops ergab: Fraktion I. Ho und Dy sehr stark, Spuren von Nd und Er. Fraktion II. Ho und Dy noch stark, Nd schwach, Er Spuren. Fraktion III. Nd, Dy und Ho stark, Er Spuren. Fraktion IV. Nd stark, Ho u. Dy schwach. Hauptsächlich Yttriumnitrat. Fraktion I. wird nochmals wie das Ausgangsmaterial behandelt und in Fraktion V. und VI. zerlegt. Fraktion V. ergibt bei nochmaliger Behandlung Fraktion VII. und VIII. — *Trennung des Erbiums vom Yttrium.* 25 g werden, in HCl gelöst, auf 800 ccm verd. und wie oben behandelt. Zwei Fraktionen werden genommen, die nochmals zerlegt werden. Die Kobalticyanidmethode gibt bei der Trennung von Yttrium vom Erbium und umgekehrt gute Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1497 bis 1500. Aug. [8/6.] Durham. New Hampshire College. Chem. Lab.) STEINHORST.

Witold Broniewski, *Über die Einordnung des Martensits in das Eisen-Kohlenstoffdiagramm.* Vf. untersuchte die Bedingungen einer etwaigen Stabilität des *Martensits*. Nach OSMOND (C. r. d. l'Acad. des sciences **100**. 1228) ist die Lösungswärme des Martensits größer als die des angelassenen Stahls. Die Lösungswärme zeigt aber nur die Gesamtenergie an, während das Temperaturbereich, innerhalb dessen ein Körper stabil ist, von seiner freien Energie abhängt. Um diese zu ermitteln, bestimmte Vf. experimentell die elektromotorische Lösungskraft des Martensits; sie erwies sich kleiner als diejenige des wirksamsten Bestandteils angelassener Stähle, des Ferrits. Die Lsg. des Kohlenstoffs in Form von Martensit verringert also die freie Energie des Ferrits. Dies deutet darauf hin, daß das Temperaturbereich, innerhalb dessen der Martensit stabil ist, sich nur unterhalb des Bereichs angelassener Stähle befindet. Der Martensit wäre also aufzufassen als eine feste Lsg. des Kohlenstoffs (oder Cementits) in α-Eisen. Das Gebiet dieser bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig konzentrierten Lösung wird mit sinkender Temperatur breiter (vergl. Fig. 8). Bei niedriger Temperatur stabil, erscheint der

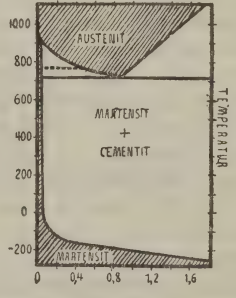


Fig. 8.

Martensit auch im unstabilen Gleichgewichtszustande als die dem Austenit am nächsten kommende Form. Der Austenit verändert beim Übergang in Martensit seine Struktur weniger und entwickelt dabei weniger Wärme als bei direkter Umwandlung in Ferrit und Cementit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 917—19. [13/6].) Bugge.

T. W. Richards und **C. Wadsworth**, *Dichte des Radioblei aus reinem norwegischen Cleveit.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 221; C. **1916**. I. 1014.) Aus norwegischem Cleveit erhaltenes Bleisulfid wurde in verd. HNO_3 gel., das Nitrat dreimal unter Zentrifugieren umkrystallisiert, das hieraus mit reiner HCl gewonnene Chlorid ebenfalls dreimal umkrystallisiert und im Vakuum über NaOH getrocknet. Dies Material wurde zur At.-Gew.-Best. verwendet, während das aus den Filtraten bei dieser Best. erhaltene Material zur Ermittlung der D. diente. Das Filtrat wurde zu diesem Zweck auf 0,01-n. Cl-Ionenkonzentration gebracht, vom gefällten AgCl getrennt, konzentriert, als Nitrat nochmals umkrystallisiert und elektrolysiert. Die pyknometrisch bestimmte D. des so erhaltenen reinen *Bleis* betrug im Mittel 11,273. Dieser Wert ist niedriger als die D. des gewöhnlichen Bleis (11,337). Die Differenz ist fast proportional der entsprechenden At.-Gew.-Differenz, denn das At.-Gew. von australischem Blei betrug 206,35, während das At.-Gew. des vorliegenden Bleis 206,085 war. Das At.-Vol. der Isotopen [(206,08)/(11,273) = 18,281] ist fast identisch mit dem Wert für reines gewöhnliches Blei (18,277) und für australisches Radioblei (18,279). [Anmerkung: Vf. versteht unter „Radioblei" das aus radioaktiven Mineralien isolierte Blei.] (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1658—60. Sept. [10/6.] Cambridge. Mass. Wolcott Gibbs Memorial Lab. Harvard Univ.) Bugge.

F. Mylius und **E. Groschuff**, *Reines Wismut.* (Vgl. Mylius, Ztschr. f. anorg. Ch. **74**. 407; C. **1912**. I. 2085.) A. *Präparative Methode zur Herstellung von reinem Wismut.* Bei der Fällung des Bi in Form amorpher oder swl. krystallinischer Ndd. (Oxyd, Sulfid, Oxychlorid, basisches Nitrat), sowie bei elektrolytischen Abscheidungen, werden vielfach Verunreinigungen mitgerissen, so daß die Herstellung von reinem Bi auf diesem Wege nicht oder nur schwierig möglich ist. Rationeller erfolgt die Reinigung durch *Krystallisation von Wismutnitrat*, $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$, aus konz. oder 20%ig. HNO_3. Der Nachweis der Reinigung wurde durch Krystallisation von Wismutnitrat, das künstlich durch zugesetzte Fremdstoffe (Lsgg. von Ag, Cu, Pb, Fe, Ni, Zn, Cd, Hg, As, Sb, Sn in verd. HNO_3) verunreinigt war, erbracht. Auch Blei läßt sich durch Krystallisation aus 20—40%ig HNO_3 leicht entfernen, wenn es in geringer Menge anwesend ist; große Mengen Pb würden durch konz. HNO_3 vorher auszufällen oder durch Elektrolyse (Abscheidung als PbO_2) zu entfernen sein. Zinn scheidet sich bei der Auflösung von unreinem, metallischem Wismut in konz. HNO_3 größtenteils als zinnsaures oder metazinnsaures Wismut ab; ein sehr kleiner Teil jedoch bleibt gel. und wird erst bei längerem Erwärmen der mit W. verd. Lsg. als leichte Trübung abgeschieden; die dann noch vorhandenen Spuren Metazinnsäure bleiben in konz. HNO_3 gel.

Praktisch verfährt man so, daß man das meist schon ziemlich reine Wismutnitrat im halben Gewicht 8% HNO_3 bei 18° löst (wobei sich keine Trübung von Zinnsäure zeigen darf), mit dem gleichen Gewichte konz. HNO_3 vermischt, die Lsg. auf 0 bis —10° abkühlt und das abgeschiedene Salz absaugt und mit eiskalter HNO_3 wäscht. Das reine Nitrat führt man durch Erwärmen in einer Porzellanschale auf 110° zunächst in basisches Nitrat, dann durch Glühen in Oxyd über, welches man durch Glühen im H_2-Strom oder bequemer mit dem halben Gewicht Cyankalium zu Metall reduziert. — Eine weitere Reinigung kann nun noch durch *Krystallisation des metallischen Wismuts* aus dem unter Paraffin geschmolzenen Metall vor-

genommen werden, wobei man die ausgeschiedenen Krystalle mit einem geeigneten Löffel herausfischt. Aus den bekannt gewordenen binären Schmelzdiagrammen ergibt sich, daß dabei alle Verunreinigungen sich in der Mutterlauge anreichern müssen; nur Sb, welches mit Bi Mischkrystalle bildet, muß sich in den Krystallen anreichern. Praktische an mit Sn, Cu, Ag, Sb, Pb künstlich verunreinigtem Bi ausgeführte Verss. bestätigten diesen Schluß. Zuletzt schmilzt man die Bi-Krystalle zur Entfernung des Paraffins im offenen Tiegel zusammen und saugt das geschmolzene Metall in evakuierten Glasröhrchen auf.

B. *Analytische Untersuchung. I. Qualitative Prüfung.* Reines Bi ist in Hg völlig l., gibt beim Glühen in H_2 weder ein Sublimat, noch W. oder H_2S, beim Glühen in O_2 weder CO_2, noch andere flüchtige Oxyde, verflüchtigt sich beim Erhitzen in Cl_2 ohne Rückstand, löst sich völlig in HNO_3. Die Nitratlsg. gibt mit wenig HCl keine Fällung und nach mehrfachem Abdampfen mit HCl in konz. HCl eine farblose Chloridlsg., welche auf Zusatz von A. und H_2SO_4 keine Trübung zeigt und auf Zusatz von $SnCl_2$ farblos bleibt usw.

II. *Quantitative Analyse von nominell reinem Wismut.* 100 g Bi werden mit 250 ccm chlorfreier HNO_3 (D. 1,40) übergossen, und die Lsg. fraktioniert krystallisiert. Die einzelnen Krystallfraktionen erwärmt man 1 Stde. mit der Hälfte ihres Gewichts 8%ig. HNO_3, läßt die Trübungen (Zinnsäure) bei Zimmertemp. über Nacht absetzen und filtriert. Das Filtrat versetzt man mit dem gleichen Gewicht konz. HNO_3 (D. 1,40) und kühlt auf 0° ab; das dabei ausgeschiedene Nitrat kann praktisch als rein betrachtet und beseitigt werden, solange es bleifrei (Prüfung mit A. und H_2SO_4 nach Überführung in Chlorid) ist. Die unreinen Mutterlaugen vereinigt man, verdampft den Säureüberschuß so weit, bis beim Erkalten Krystallisation erfolgt, und löst in wenig 8%ig. HNO_3 auf (ein eventueller Rückstand wird ebenfalls abfiltriert). Die unl. Rückstände, welche silicathaltige Schlackenteile, kohlige Substanz, Platinmetalle, Gold, Silberverbb., Zinn-, Antimon-, Arsen-, Phosphorsäure usw. in Verb. mit Bi, Spuren von Cu, Pb, Fe usw. enthalten können, sowie die vereinigten unreinen Mutterlaugen werden nach den üblichen analytischen Methoden weiter behandelt.

C. *Chemische und physikalische Charakterisierung von Wismutmetall.* Es werden die Ergebnisse von Analysen verschiedener Handelspräparate mitgeteilt, welche nach ihrer Gesamtverunreinigung der 2., 3. und 4. Reinigungsstufe angehören. Als Verunreinigungen fanden sich gewöhnlich Ag, Pb, Cu, bisweilen Sn, Ni, Zn, sowie bei elektrolytischem Wismut auch Pt vor. Das reinste Präparat (vierte Reinigungsstufe) ist Wismut „Kahlbaum“ 1914, welches aus gereinigtem krystallisierten Nitrat hergestellt wurde, im Laboratorium kann man leicht zu noch reinerem (5. oder 6. Reinigungsstufe) Bi gelangen. Auf elektrolytischem Wege läßt sich in der Technik auch bei großer Sorgfalt nur ein Präparat der zweiten Reinigungsstufe erhalten. *Schmelzpunkt von reinem Wismut* 271,0° (nach Verss. von Holborn). *Spezifischer elektrischer Widerstand* bei 22° von reinem Bi-Draht (hergestellt bei einer Preßtemp. von 195°) 1,20 Ohm (nach Verss. von Werner); unreines Bi zeigt höhere Werte. (Ztschr. f. anorg. Ch. **96**. 237—64. 1/8. [8/5.] Charlottenburg. Physik.-Techn. Reichsanstalt.) Groschuff.

Arthur Rosenheim, *Über die Konstitution der Polymolybdänate, Polywolframate und Polyvanadinate.* (Teilweise nach Verss. von **Marianne Pieck** und **Jacob Pinsker**.) (*Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren.* XIII. Mitteilung.) (Forts. von Rosenheim, Ztschr. f. anorg. Ch. **93**. 273; C. **1916**. I. 406. Vgl. ferner Rosenheim und Felix, Ztschr. f. anorg. Ch. **79**. 292; C. **1913**. I. 1094; Rosenheim und Schwer, Ztschr. f. anorg. Ch. **89**. 224; C. **1915**. I. 353; Rosenheim, Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 694; C. **1911**. II. 844; Rosenheim und Bilecki, Ber. Dtsch.

Chem. Ges. **46**. 539; C. **1913**. I. 1339; ROSENHEIM, Ztschr. f. anorg. Ch. **75**. 141; C. **1912**. II. 232; PIECK, Diss. Berlin 1916.) Die Unters. der 12-Reihe hatte ergeben, daß die bisher als Isopolysalze betrachteten Metawolframate, sowie die Okto- und Tetramolybdänate als 12-Wolframsäureaquate, bzw. 12-Molybdänsäureaquate gewissermaßen die Stammkörper dieser Verbindungsgruppe bilden. Für die 6-Reihe der Heteropolyverbb. scheinen ähnliche Beziehungen zu den sogenannten Paramolybdänaten, bezw. Parawolframaten zu bestehen, die geeignet sind, die komplizierte Zus. dieser beständigen Polysalzreihen zu erklären und zugleich auch die ähnlich unübersichtlichen Verhältnisse bei den Polyvanadinaten zu beleuchten.

I. *Polymolybdänate.* 1. *Konstitution der Paramolybdänate.* Beim Einengen einer Lsg. von MoO_3 in NH_3 bei mittlerer Temp. scheidet sich *Ammoniumparamolybdänat*, $5(NH_4)_2O \cdot 12MoO_3 \cdot 7H_2O$ [nicht $3(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 4H_2O$] ab. Macht man für die B. der Paramolybdänate aus $(MoO_3)^x$ durch Hydrolyse dieselben Annahmen, die sich für die Metawolframate und analoge Verbb. bewährt haben, und vermutet, daß polymeres Wasser $(H_2O)_6$ als Aquosäure $H_{10}(H_2O_6)$ an der B. des komplexen Ions beteiligt ist, so wäre das Ammoniumparamolybdänat als $(NH_4)_5H_5[H_2(MoO_4)_6]$ zu formulieren. Hiermit steht im Einklang, daß das gesamte W. konstitutiv gebunden ist, und daß das Anion, wie alle Heteropolyanionen, sehr empfindlich gegen hydrolytische Einflüsse ist. Beim Erwärmen einer 50%ig. Lsg. auf etwa 150° im Einschlußrohr scheidet sich *wasserfreies Ammoniumtetramolybdänat*, $(NH_4)_2Mo_4O_{13}$ (schöne Krystallnadeln), ab. — Beim Erwärmen von gepulvertem Ammoniumparamolybdänat im Einschlußrohr unter Schütteln mit 25%ig. NH_3 auf 100° bildet sich *wasserfreies normales Ammoniummolybdänat*, $(NH_4)_2MoO_4$ (glänzende vierseitige Prismen). — Dem Ammoniumparamolybdänat analog sind das *Kalium-* und das *Rubidiumparamolybdänat* als $K_5H_5[H_2(MoO_4)_6]$ und $Rb_5H_5[H_2(MoO_4)_6]$ aufzufassen. — *Natriumparamolybdänat*, $5Na_2O \cdot 12MoO_3 \cdot 38H_2O$ (nicht $3Na_2O \cdot 7MoO_3 \cdot 22H_2O$) oder $Na_5H_5[H_2(MoO_4)_6] \cdot 15^1/_2H_2O$, erhält man aus einer Lsg. von 2 Mol. MoO_3 in einer wss. Lsg. von 2 Mol. NaOH nach dem Einengen auf dem Wasserbade bei Zimmertemp. (große glänzende monokline, in W. swl. Prismen; Löslichkeit in W. bei 30° 54,06% wasserfreies $5Na_2O \cdot 12MoO_3$). Aus Lsgg., die alkalireicher als 2 Mol. NaOH auf 1,8—2,2 Mol. MoO_3 sind, scheidet sich daneben *Natriumdimolybdänat*, $Na_2Mo_2O_7 \cdot 6H_2O$ (weiße Blättchen) und aus alkaliärmeren *Natriumtrimolybdänat*, $Na_2Mo_3O_{10} \cdot 7H_2O$ (weiße Nadeln; Löslichkeit in W. bei 30° 13,68% wasserfreies $Na_2Mo_3O_{10}$) aus, welche beide sehr viel weniger l. als das Paramolybdänat sind, infolgedessen zersetzen sich reine wss. Lsgg. des Paramolybdänates bei längerem Erwärmen auf 30°, schneller beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 120° hydrolytisch unter Abscheidung des Trimolybdänates. — *Guanidiniumparamolybdänat*, $5(CN_3H_6)_2O \cdot 12MoO_3 \cdot 4H_2O$, oder in der Annahme, daß 2 Mol. eines primär gebildeten Salzes $(CN_3H_6)_5 \cdot H_5[H_2(MoO_4)_6]$ unter Austritt von W. zu einem zweikernigen Komplex zusammengetreten sind, $(CN_3H_6)_5H_2[H_2(MoO_4)_3 \cdot (Mo_2O_7)_3 \cdot (MoO_4)_3H_2]H_2(CN_3H_6)_5$ (lange glänzende Nadeln), aus h. verd. Lsg. des Natriumparamolybdänates mit Guanidiniumchlorid.

2. *Komplexe Metallparamolybdänate.* Die dreiwertigen Metalle Al, Cr^{III}, Fe^{III}, Co^{III} u. Rh^{III} bilden *komplexe Metall-6-molybdänate* vom Typus $Me^I_3H_6[Me^{III}(MoO_4)_6] \cdot 7H_2O$. Auch die „*Permanganmolybdänate*" von FRIEDHEIM u. SAMELSON (Ztschr. f. anorg. Ch. **24**. 67; C. **1900**. II. 88) dürften diesem Typus angehören und dreiwertiges (nicht vierwertiges) Mn enthalten. Ähnliche Verbb. können die zweiwertigen Metalle bilden. Die *6-Molybdänsäurenickeloate* von BARBIERI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**. II. 358; C. **1915**. I. 652) sind Verbb. des Typus $R_4H_6[Ni(MoO_4)_6]$. — Analog bildet sich *Ammonium-6-molybdänsäurekobaltoat*, $(NH_4)_3H_7[Co(MoO_4)_6] \cdot 5H_2O$ (hellrote, quadratische Tafeln; wird leicht hydrolytisch

gespalten). — *Ammonium-6-molybdänsäurecupriat*, $(NH_4)_4H_6[Cu(MoO_4)_6]\cdot 5H_2O$, blauweiße Rhomben. — *Ammonium-6-molybdänsäuremanganoat*, $(NH_4)_3H_7[Mn(MoO_4)_6]\cdot 3H_2O$. zinnoberrote Nadeln. Beim Erhitzen der wss. Lsg. fällt ein gelblichweißes *Manganopolymolybdänat* aus, in welchem Mn^{II} als Kation fungiert. Beim Erkalten löst sich dieser Nd. wieder in der Mutterlauge, unter Rückbildung des ersten Salzes. Unbestimmt ist die Zus. dagegen bei dem *Ammoniummagnesium* und dem *Ammoniumcalciumsalz der 6-Molybdänsäurereihe*, welche die Formeln $(NH_4)_3H_7[Mg(MoO_4)_6]\cdot 6H_2O$ oder $(NH_4)_3MgH_5[H_2(MoO_4)_6]\cdot 6H_2O$, bezw. $(NH_4)_3H_7[Ca(MoO_4)_6]\cdot 9H_2O$ oder $(NH_4)_3CaH_5[H_2(MoO_4)_6]\cdot 9H_2O$ haben können. — Verwickelter sind die Rkk. bei der Einw. vierwertiger Elemente auf Paramolybdänate, indem sich Verbb. der 12-Molybdänsäuregrenzreihe bilden. Beim Umsetzen von $(NH_4)_2SnCl_6$ mit Ammoniumparamolybdänat bildet sich *Ammonium-12-molybdänsäurestannat*, $(NH_4)_8[Sn(Mo_3O_7)_6]\cdot 20H_2O$. — Während die fünfwertigen Elemente mit Molybdänsäure ebenfalls Verbb. der 12-Molybdänsäuregrenzreihe bilden, geben Te^{VI} und J^{VII} wieder substituierte 6-Molybdänsäureaquate.

3. *Beziehungen der Paramolybdänate zu anderen Polymolydänaten.* Vff. diskutieren die Potentialmessungen von Sand und Eisenlohr (Ztschr. f. anorg. Ch. **52**. 68. 87; C. **1907**. I. 452. 453) und die hydrolytischen Zerss. bei Polymolybdänatlsgg. und kommen zu dem Schluß, daß sich als 6-Molybdänsäureaquate auffassen lassen die *Dimolybdänate:* $R_6H_4[H_2(MoO_4)_6]$, *Paramolybdänate:* $R_5H_5[H_2(MoO_4)_6]$, *Trimolybdänate:* $R_4H_6[H_2(MoO_4)_6]$, als 12-Molybdänsäureaquate die *Tetramolybdänate:* $R_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_6]$, *Hexamolybdänate:* $R_4H_6[H_2(Mo_2O_7)_6]$, *Octomolybdänate:* $R_3H_7[H_2(Mo_2O_7)_6]$. Außer Aquaten existieren noch mehrere andere Reihen, die wahrscheinlich zu den (den Polychromaten analogen) Isopolysalzen gehören.

II. *Polywolframate.* Die Auffassung der Parawolframate als *6-Wolframsäureaquate* gestattet ebenfalls eine einheitliche Übersicht über das Verhalten der meisten Polywolframate und Heteropolywolframate. Die Abweichungen in den Rkk. der Polywolframate von denen der Polymolybdänate erklären sich als Folgen der geringeren Affinität der Wolframsäure im Vergleich zur Molybdänsäure. 1. *Parawolframate. Ammoniumparawolframat*, $5(NH_4)_2O\cdot 12WO_3\cdot 7H_2O$ (rechteckige Tafeln aus h. Lsgg. von WO_3 in NH_3) und $5(NH_4)_2O\cdot 12WO_3\cdot 11H_2O$ (glänzende, prismatische Nadeln aus k. Lsgg.), ist als $(NH_4)_5H_2[H_2(WO_4)_3(W_2O_7)_3(WO_4)_3H_2]\cdot H_2(NH_4)_5$ aufzufassen, da es nur 4 Mol. Konstitutionswasser enthält. Die bei der Hydrolyse entstehende Verb. $2(NH_4)_2O\cdot 5WO_3\cdot 4H_2O$ und $5H_2O$ ist als $(NH_4)_4H_6[H_2(WO_4)_5O]$ oder polymeres Kondensationsprod. zu betrachten. — Dem Ammoniumsalz analog ist das *Kaliumparawolframat*, $5Na_2O\cdot 12WO_3\cdot 11H_2O$, welches ebenfalls ein Hydrolysenprod. $2K_2O\cdot 5WO_3\cdot 4H_2O$ (prismatische Tafeln) gibt; das *Natriumparawolframat*, $5Na_2O\cdot 12WO_3\cdot 28H_2O$ (B. bei Zimmertemp.), welches ein Hydrolysenprod. $Na_4H_6[H_2(WO_4)_5O]\cdot 7H_2O$ (prismatische Krystalle) gibt, und das *Guanidiniumparawolframat*, $5(CN_3H_6)_2O\cdot 12WO_3\cdot 7H_2O$ (aus k. Lsg., verliert beim Trocknen an der Luft $3H_2O$) oder $4H_2O$ (aus h. Lsg.). — *Zinkparawolframat*, $5ZnO\cdot 12WO_3\cdot 35H_2O$ (schöne weiße, swl. Nadeln), besitzt wahrscheinlich die Formel $Zn_5\{H_5[H_2(WO_4)_6]\}_2\cdot 28H_2O$.

2. *Metallparawolframate.* Komplexe *Metall-6-wolframate* sind wenige (z. B. von Fe^{III} und Mn^{III}) bekannt. Die zweiwertigen Metalle scheinen mehr dazu zu neigen, in das Kation als in das Anion zu gehen. — *Natriumnickelparawolframat*, $Na_8H_7[Ni(WO_4)_6]\cdot 18H_2O$ oder wahrscheinlicher $Na_3NiH_5[H_2(WO_4)_6]\cdot 18H_2O$ (feine, hellgrüne Nadeln). — *Ammoniumnickelparawolframat*, $(NH_4)_3H_7[Ni(WO_4)_6]\cdot 7^1/_2H_2O$ oder $(NH_4)_3NiH_5[H_2(WO_4)_6]\cdot 7^1/_2H_2O$, hellgrünes, krystallinisches Pulver. — *Natriumkobaltparawolframate*, $NaCo_2H_5[H_2(WO_4)_6]\cdot 16H_2O$ und $Na_4Co_3H_{10}[H_2(WO_4)_6]_2\cdot 34H_2O$, rosenrote, krystallinische Ndd. — *Natriumkupferparawolframat*, $Na_3CuH_5[H_2(WO_4)_6]\cdot 11^1/_2H_2O$, hellblaues, krystallinisches Pulver. — Komplexe Paramolybdänate mit vierwertigen Elementen sind außer einer Verb. $Na_6H_2[Mn(WO_4)_5O]\cdot 17H_2O$ (Schwer,

Diss. Berlin 1914) nicht bekannt. Mit Si bilden sich die 12-Wolframsäuresilicate. Auch die Heteropolywolframate der fünfwertigen Elemente sind meist 12-Wolframsäureverbb., während Te^{VI} und J^{VII} die Reihen $R_6[Te(WO_4)_6]$ und $R_5[J(WO_4)_6]$ geben.

III. *Polyvanadinate.* Vff. diskutieren die Arbeit von DÜLLBERG (Ztschr. f. physik. Ch. **45**. 129; C. **1903**. II. 985) und kommen zu dem Schluß, daß die Hexavanadinate (alle enthalten neben Krystallwasser konstitutiv gebundenes W.) als *6-Vanadinsäureaquate* aufgefaßt werden können. Entsprechend der geringeren Elektroaffinität der Vanadinsäure ist das Anion $[H_2(VO_3)_6]^{IV}$ noch empfindlicher gegen Hydrolyse und demgemäß zur B. komplexer Metall-6-vanadinate noch weniger geneigt als das Parawolframat. Nur mit ausgesprochen elektronegativen Elementen (P, As, Si, J^V, Se^{IV}) verbindet sich der Vanadinatrest, mitunter gemeinsam mit Molybdänat- und Wolframatradikalen, zu sehr komplizierten Heteropolyanionen. — *Natriumpolyvanadinate:* $Na_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 9^2/_3H_2O$ oder $Na_3H[H_2(VO_3)_6] \cdot 13H_2O$, gelbrot, läßt sich bei gewöhnlicher Temp. im Vakuum über P_2O_5 bis auf das Konstitutionswasser (1 Mol.) entwässern. Beim Erwärmen (60°) der Krystalle finden hydrolytische Zerss. statt. Aus der wss. Lsg. bilden sich beim Erwärmen durch Hydrolyse rote, rhomboedrische Krystalle, $3Na_2O \cdot 5V_2O_5 \cdot 24H_2O$ oder $Na_3H[H_3(VO_3)_5 \cdot OH] \cdot 10H_2O$; bei Zusatz von 1 Mol. NaOH zur Lsg. von 1 Mol. des n. Salzes große, rote, trikline Krystalle des *vierbasischen Natriumpolyvanadinats*, $2Na_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 16H_2O$ oder $Na_4[H_2(VO_3)_6] \cdot 15H_2O$; bei Zusatz von 1 Mol. HCl zur Lsg. von 1 Mol. des n. Salzes *Vanadinpentoxyd*, $(V_2O_5)_x$. — Ganz analog verhalten sich *Kaliumpolyvanadinat*, $K_3H[H_2(VO_3)_6] \cdot 13^1/_2H_2O$, und *Ammoniumpolyvanadinat*, $(NH_4)_3H[H_2(VO_3)_6] \cdot 4^1/_2H_2O$. Bei schwachem Erwärmen gehen sie ebenso wie das Natriumsalz in Verbb. des Anions $[H_2(VO_3)_5 \cdot OH]^{IV}$ über. Bei anhaltendem Kochen (unter Einleiten von Wasserdampf) erhält man dagegen *wasserfreie Hexavanadinate* (gelbe, rhombische Tafeln mit abgestumpften Ecken), die als Isopolyvanadinate aufzufassen sind: *Ammoniumisopolyvanadinat*, $(NH_4)_2V_6O_{16}$, und *Kaliumisovanadinat*, $K_2V_6O_{16}$. — *Bariumpolyvanadinat*, $3BaO \cdot 5V_2O_5 \cdot 19H_2O$ oder $Ba_3H_2[H_2(VO_3)_5 \cdot OH]_2 \cdot 15H_2O$, aus Natriumhexavanadinatlsg. mit $BaCl_2$. — Ähnlich bildet sich *Magnesiumpolyvanadinat*, $2MgO \cdot 3V_2O_5 \cdot 9^1/_2H_2O$ oder $Mg_2[H_2(VO_3)_6] \cdot 8^1/_2H_2O$. — *Guanidiniumpolyvanadinate:* $2(CN_3H_6)_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 10H_2O$ oder $(CN_3H_6)_4[H_2(VO_3)_6] \cdot 9H_2O$ (hellgelbe Nadeln), aus essigsaurer Natriumorthovanadinatlsg. mit Guanidiniumchlorid bei gewöhnlicher Temp.; $3(CN_3H_6)_2O \cdot 6V_2O_5 \cdot 7H_2O$ oder $(CN_3H_6)_3H \cdot [H_2(VO_3)_6] \cdot 2H_2O$ (rötlichgelbe Nadeln), beim Umkrystallisieren des vorigen Salzes aus sd., schwach essigsaurer Lsg.; $3(CN_3H_6)_2O \cdot 5V_2O_5 \cdot 6H_2O$ oder $(CN_3H_6)_3H \cdot [H_2(VO_3)_5 \cdot OH] \cdot H_2O$ (tiefgelbe, lange Nadeln), aus wss. Lsg. von Natriumhexavanadinat, $Na_3H[H_2(VO_3)_6]$, mit Guanidiniumchlorid in der Wärme ohne Essigzusatz. — *Dicyandiamidiniumpolyvanadinate:* $(C_2H_7N_4O)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 3H_2O$ oder $(C_2H_7N_4O)_3H \cdot [H_2(VO_3)_6] \cdot 3H_2O$ (hellgelbe Nadeln), aus essigsaurer Lsg. von Natriumorthovanadinat mit Dicyandiamidiniumsulfat; $3(C_2H_7N_4O) \cdot 5V_2O_5 \cdot 4H_2O$ oder $(C_2H_7N_4O)_3H \cdot [H_2(VO_3)_5 \cdot OH]$ (tiefgelbe Blättchen), beim Umkrystallisieren des vorigen Salzes aus sd. W. — *Aniliniumpolyvanadinate:* $2(C_6H_5NH_3)_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 2H_2O$ oder $(C_6H_5NH_3)_4[H_2(VO_3)_6] \cdot H_2O$ (tiefbraune, glänzende Prismen), aus einer wss. Lsg. von Natriumhexavanadinat, $Na_3H[H_2(VO_3)_6]$, mit einer Lsg. von Anilin in Essig; $2(C_6H_5NH_3)_2O \cdot 5V_2O_5 \cdot 7H_2O$ oder $(C_6H_5NH_3)_2H_4 \cdot [H_2(VO_3)_5O] \cdot H_2O$ (hellorangegelbe Prismen), beim Umkrystallisieren des vorigen Salzes aus sd. W.

IV. Vf. zeigt, daß sich die Auffassung zahlreicher Polymolybdänate, -wolframate und -vanadinate als Derivate einer hypothetischen Aquosäure den bisherigen Anschauungen über die *Bildung von Säuren aus Säureanhydriden* („Anhydrosäuren" WERNERS) leicht unterordnen läßt, und stellt folgende Schemata auf, die sowohl der allmählichen Polymerisation einfacher Anionen zu immer komplexeren Gebilden bis zu kolloiden Oxyden als Endprodd., als auch dem reversiblen Abbau der letzteren unter dem Einfluß von Hydroxylionen gerecht werden:

$(MoO)^{II} \longrightarrow (Mo_2O_7)^{II} \longrightarrow [H_2(MoO_4)_6] \longrightarrow [H_2(Mo_3O_7)_6]^X \longrightarrow (MoO_3)_X$
Molybdänat Di- Para- Tetramolybdänat Molybdäntrioxyd

$(WO_4)^{II} \longrightarrow (W_2O_7)^{II} \longrightarrow [H_2(WO_4)_6] \longrightarrow [H_2(W_2O_7)_6]^X \longrightarrow (WO_3)_X$
Wolframat Di- Para- Metawolframat Wolframtrioxyd

$VO_4)^{III} \longrightarrow (V_2O_7)^{IV} \longrightarrow (V_3O_9)^{III} \longrightarrow [H_2(VO_3)_6]^{IV} \longrightarrow (V_2O_5)_X$
Ortho- Pyro- Meta- Hexavanadinat Vanadiumpentoxyd.

Ztschr. f. anorg. Ch. **96**. 139—81. 11/7. [16/5.] Berlin N. Wissensch.-Chem. Lab.) GROSCHUFF.

I. Traube und **M. Takayasù**, *Über die katalytische Wirkung von Farbstoffen uf die Bildung kolloidalen Goldes.* Bei dem Einfluß von Farbstoffzusätzen auf die Geschwindigkeit der Goldausscheidung im System Goldchlorid, schweflige Säure mit und ohne Zusatz von Jodsäure zeigte sich, daß die meisten Farbstoffe hemmend wirkten, eine Anzahl namentlich blauer Farbstoffe dagegen beschleunigend. Die katalytischen Wrkgg. können z. T. noch in 1 Milliardenstel Verdünnung nachgewiesen werden. (Intern. Ztschr. f. Biol. **2**. 453—59. 4/7. [31/3.] Techn. Hochschule Charlottenburg.) FRANCK.

R. Zsigmondy, *Einige bemerkenswerte Eigenschaften des kolloiden Goldes.* Vf. berichtete über schon früher (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 102; C. **1916**. I. 875) kurz beschriebene Verss. ausführlicher: Beschreibung der Koagulationserscheinungen beim Schütteln, Einfluß der Teilchengröße, elektrische Ladung, Darst. der kolloiden Goldlsgg., stabilisierende Ionen, Rkk. des kolloiden Goldes (Elektrolytfällung, Wrkg. der Proteine), Beziehungen zu den Arbeiten anderer Forscher, der reversible Farbenumschlag. Nachzutragen ist: Gröbere Suspensionen, koaguliertes Gold lassen sich im Gegensatz zu den in reinen Goldlsgg. enthaltenen Ultramikronen mit Bzl. leicht ausschütteln, selbst wenn sie wie Bzl. negativ geladen sind; durch Schütteln mit Bzl. können Goldlsgg. von langsam sedimentierenden Teilchen befreit werden. Die *Koagulation von Gold durch Salze der Leichtmetalle* wird durch die Ggw. von HCl (bis 10^{-3} Mol/l) wenig beeinflußt. Die *Koagulation von Gold durch Eiweiß* ist auf fällende Wrkg. entgegengesetzt geladener Kolloide zurückzuführen. Während die „Goldzahlen" der Eiweißschutzkolloide, die ein Maß für die schützende Wrkg. der letzteren gegen Elektrolytfällung bei kolloidem Gold nach dem Formolverf. (vom Vf. AuF genannt) darstellen, verschiedenen Größenordnungen angehören, sind die „Umschlagzahlen" der verschiedenen Eiweißstoffe, welche die Menge Eiweißsubstanz, die den Farbenumschlag in Violett bewirkt, bezeichnen, einander nahezu gleich; 0,002—0,004 mg aller untersuchten Eiweißstoffe genügen, um 10 ccm der roten sauren Goldlsgg., nach dem Formolverf. hergestellt und mit HCl angesäuert (AuFs) oder nach DONAU hergestellt (AuDo genannt), unter Blaufärbung zu koagulieren. Ähnlich wie Pepton wirken auch basische Farbstoffe. Bei bestimmten Mengenverhältnissen von Gold und Casein bewirken kleine Mengen von SS. in *caseinhaltigen hochroten Goldlösungen Farbenumschlag* in Blau, der durch Zusatz von NH_3 wieder rückgängig gemacht wird. Da der Farbenumschlag nur auf Aggregation der Goldteilchen beruht, so liegt hier das erste Modell eines *Indicators auf H- oder OH-Ionen* vor, dessen Farbenänderung nicht auf Konstitutionsänderung oder auf Dissoziation zurückzuführen ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. **96**. 265—88. 1/8. [30/5.]; Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1916**. 38—61. 3/8. [29/1.] Göttingen. Inst. für anorg. Chemie der Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

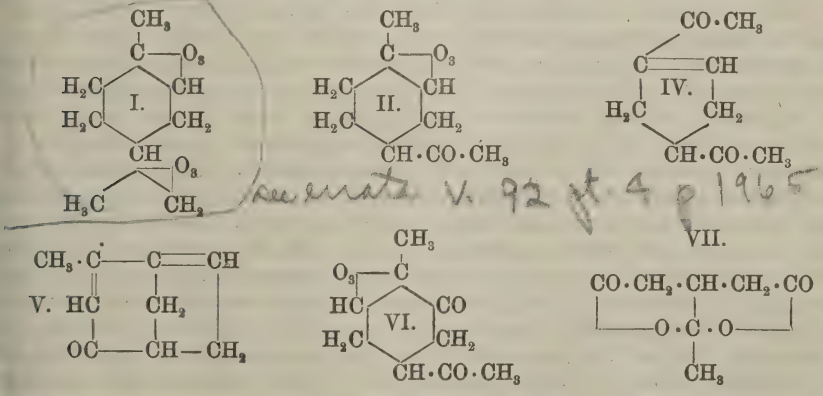
Carl Dietrich Harries, *Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen.* Der Vf. berichtet im Zusammenhang in Buchform

(Berlin. Jul. Springer 1916) über seine dahingehenden Untersuchungen. Über die meisten dieser zahlreichen Arbeiten ist bereits früher berichtet worden, im folgenden sind diejenigen Abhandlungen referiert, welche nach Mitteilung des Vfs. an anderen Orten nicht veröffentlicht worden sind.

Zur Kenntnis der aliphatischen Aldehyde (von **Kurt Oppenheim**). Vf. hat die zahlreichen Aldehydrkk. (B. von Aldehydammoniakverbb., von Oximen usw.) für eine Reihe *aliphatischer Aldehyde* geprüft. Bei den Verss. zur Darst. der *Semicarbazone* zeigte sich, daß die Semicarbazone der niederen Aldehyde sehr schwer zur Krystallisation zu bringen waren. Die höheren Aldehyde gaben sofort krystallinische Prodd. Die *Nitrophenylhydrazone* der höheren Aldehyde fielen ölig aus, die der niederen waren krystallinisch. Gute Resultate für alle untersuchten Aldehyde lieferte das *Diphenylmethandimethyldihydrazin* (vgl. Braun, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2169; C. **1908**. II. 706). Verss. zur genauen Charakterisierung der Aldehyde mit Hilfe der Rk. von Angeli (vgl. Rimini, C. **1901**. II. 99) (Einw. von Benzolsulfohydroxamsäure und Überführung der gebildeten Hydroxamsäure in das Cu-Salz) waren ohne Erfolg. — *Propionaldehyd*, $D.^{19}_{19}$ 0,8171; n_D^{19} 1,36460; n_α = 1,36284; n_γ = 1,37315; Mol.-Refr. M_D = 15,84 (ber. 16,09); Mol.-Dispersion $M_{\gamma-\alpha}$ = 0,4 (ber. 0,42). — Die Aldehydammoniakverb. wird bei 0° zers. — *Semicarbazon*: ölig. — *Nitrophenylhydrazon*; gelbe Nadeln aus 50%ig. A.; F. 124°; l. in Bzl., absol. A., Ä.; weniger ll. in verd. A., swl. in W. — Mit Brauns Reagens (s. oben) resultiert die *Verb.* $C_{21}H_{28}N_4$, Krystalle aus A.; F. 45°. — Döbners Rk. (Einw. von Brenztraubensäure und Naphthylamin, vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 352. 2020) liefert die entsprechende *Naphthocinchoninsäure*, F. 278—281°. — Das nach Angeli (s. oben) dargestellte Cu-Salz lieferte zu hohe Werte für Cu. — *n-Butyraldehyd* (aus der Bisulfitverb.); $D.^{20}_{20}$ 0,8048; $n_D^{19,5}$ = 1,38356; n_α = 1,38113; n_γ = 1,39137; Mol.-Refr. M_D = 20,9 (ber. 20,69); Mol.-Dispersion = 0,49 (ber. 0,53). — *Semicarbazon*, Krystalle (nach längerem Stehen) aus absol. A.; F. ca. 77°. — *Nitrophenylhydrazon*, gelbe Nadeln; F. 87°. — Brauns Reagens liefert eine Verb. vom F. 70,5°. — *Naphthocinchoninsäure aus Butyraldehyd*, $C_{17}H_{15}O_2N$, Nadeln aus A.; F. 248°, unl. in W., swl. in Bzl., Ä., absol. A., PAe.; ll. in h. A. — Angelis Rk. liefert ein grünes Cu-Salz. — *Isobutyraldehyd*; $D.^{19}_{19}$ 0,7917; n_D^{19} = 1,37326; n_α = 1,37117; n_γ = 1,38271, Mol.-Refr. = 20,71 (ber. 20,69); Mol.-Dispersion = 0,58 (ber. 0,53). — *Semicarbazon*, Prismen, F. 121°, — *Nitrophenylhydrazon*, gelbe Krystalle (aus absol. A. unter Zusatz von W.); F. 130°. — Brauns Reagens liefert die *Verb.* $C_{23}H_{32}N_4$; gelbe Krystalle aus absol. A.; ll. in Bzl., h. A., Eg., Aceton, wl. in k. A. u. CH_3OH. — Döbners Rk. liefert die *Verb.* $C_{17}H_{15}O_2N$; Nadeln; unl. in A., Ä., PAe., Eg.; wl. in Bzl.; zers. sich bei ca. 260°. — Bei der Rk. von Angeli wurden ähnliche Resultate erhalten wie beim n. Aldehyd. — *Isovaleraldehyd*; Kp. 92° (aus der Bisulfitverb.); $D.^{20}_{20}$ = 0,7845; n_D^{20} = 1,39023; n_α = 1,38789; n_γ = 1,39940; Mol.-Refr. = 25,9 (ber. 25,3); Mol.-Dispersion = 0,7 (ber. 0,6). — *Thiosemicarbazon*, F. 52—53°. — *Nitrophenylhydrazon*; gelbe Tafeln; F. 101°; ll. in A., Bzl., Aceton; wl. in W. — Brauns Reagens liefert die *Verb.*, $C_{25}H_{36}N_4$; gelbliche Prismen aus absol. A.; ll. in Eg., Essigäther, Aceton; F. 85°. — Döbners Rk. liefert die *Verb.*, $C_{18}H_{17}O_2N$; F. 250°. — *Önanthol*; Kp. 154°; $D.^{19}_{19}$ 0,8320; n_D^{19} = 1,41370; n_α = 1,41105; n_γ = 1,42312; Mol.-Refr. = 34,59 (ber. 34,50); Mol.-Dispersion = 0,88 (ber. 0,86). — *Semicarbazon*; Krystalle aus A.; F. 109°; wl. in W.; ll. in Aceton, Chlf., Bzl. — Nitrophenylhydrazin und Bromphenylhydrazin ergaben ölige Ndd. — Bei der Reduktion von Önanthol mit Na-Amalgam bei essigsaurer Rk. entsteht *Heptylalkohol*, $CH_3(CH_2)_5CH_2OH$; $Kp._{14}$ 90°. Verwendet man bei der Reduktion von Önanthol kein überschüssiges Na, und hält man das Reaktionsgemisch nicht sauer. so bildet sich *Diönanthylenaldehyd*, $C_{14}H_{26}O$ = $CH_3(CH_2)_5CH : C(CHO)(CH_2)_4CH_3$; $D.^{20}$ 0,8463 (vgl. Perkin, Ber. Dtsch. Chem. Ges.

16. 210). — *Octanal*, $C_8H_{16}O$; Kp. 171—173°; $D.^{20}_{20}$ 0,82583; $n_D^{20} = 1{,}42167$; $n_\alpha = 1{,}41957$; $n_\gamma = 1{,}43175$; Mol.-Refr. = 39,3 (ber. 39,1); Mol.-Dispersion = 1,00 (ber. 0,974). — *Semicarbazon*, $C_9H_{19}ON_3$; Krystalle aus A.; F. 98°; l. in A.; ll. in Bzl., Aceton, Chlf. — Nitro- und Bromphenylhydrazin geben ölige Ndd. — *Verb.*, $C_{31}H_{48}N_4$ (mit BRAUNS Reagens); gelbe Tafeln aus A.; F. 60°; l. in Aceton, Essigäther, absol. A., Bzl. — *Naphthocinchoninsäure des Octanals*, $C_{21}H_{23}O_2N$; gelbe Plättchen, F. 240—243°; unl. in Ä.; Bzl., Aceton; l. in h. A. — Das mittels ANGELIS Rk. dargestellte Cu-Salz lieferte zu niedrige Cu-Werte. — *Nonanal*, $C_9H_{18}O$; $D.^{19}_{19}$ 0,8268; $n_D^{18,56} = 1{,}42417$; $n_\alpha = 1{,}41876$; $n_\gamma = 1{,}43357$; Mol.-Refr. = 43,8 (ber. 43,71); Mol.-Dispersion = 1,323 (ber. 1,085). — Nitrophenylhydrazin ergab einen öligen Nd. — BRAUNS Reagens liefert die *Verb.* $C_{33}H_{52}N_4$; gelbe Blätter aus verd. A.; F. 61°. — Verss. zur Trennung der Gemische der Aldehyde durch fraktionierte Dest. oder sie durch Überführung in Derivate zu trennen, führten nicht zum Ziele. (Sep. vom Vf. (siehe oben) Seite 174—97. Diss. Kiel 1911.)

Über die Einwirkung des Ozons auf einige Terpenkörper (von **Heinrich Neresheimer**). *Limonen* liefert in CCl_4 ein festes *Ozonid* von n. Zus. Beim Lösen in Essigester hinterläßt dieses kleine Mengen Rückstand, vermutlich das Oxozonid, das nach einiger Zeit in l. Ozonid übergeht. Beim kurzen Kochen mit W. oder verd. Essigsäure geht das Ozonid (I.) in das fl. Ketoozonid (II.) über. Bei langem Kochen mit W. bildet sich der Diketoaldehyd $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COCH_3)CH_2 \cdot CHO$, der zu neuen Ringschließungen befähigt ist (IV. und V.). Die Verbb. IV. u. V. ließen sich nicht voneinander trennen. Bei der Oxydation des Ozonids I. mit CrO_3 entsteht *β, δ-Diacetylvaleriansäure*. Die Ketone liefern neben den ziemlich beständigen n. Ozoniden sehr explosive Ozonidperoxyde. Bei der Spaltung mit W. bilden sich die theoretisch vorausgesehenen SS. — Bei Einw. von Ozon auf *1-Methylcyclohexen-1-on-(3)* bildet sich ein Sirup, wahrscheinlich das *Ozonidperoxyd*; bei der Spaltung mit W. resultiert *γ-Acetylbuttersäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. — *Pulegon* liefert bei der Ozonisierung in Chlf. ein Gemisch von *n. Ozonid* und *Ozonidperoxyd*. Dieses scheidet beim Stehen oder beim Kochen mit W. *β-Methyladipinsäure* aus. — Ozonisiert man *Carvon* in CCl_4, so bildet sich *Carvondiozonid*, Öl. Bei Einw. von Ozon auf das Diozonid in CCl_4, so bildet sich *Carvondiozonidperoxyd*; Sirup, sehr unbeständig; explodiert in der Kältemischung nach wenigen Stdn., rascher in Berührung mit Eiswasser und beim Übergießen mit 40° w. W. nach 30—35 Sek. Bei der Explosion bildet sich Formaldehyd und ein Öl von der Zus. $C_9H_{12}O_5$, wohl ein Diketoozonid (VI.). Beim Kochen mit W. liefert es, ebenso wie das Diozonid *β-Acetylglutarsäure*, bezw. deren Ketodilacton (VII.).



Experimentelles. *d-Limonendiozonid*, $C_{10}H_{16}O_6$ (I.), B. durch Ozonisieren

von d-Limonen in Chlf.; weiße M.; schwerl. in W., A., Ä., Bzl., PAe., CCl_4; ll. in Chlf., Essigester, Eg.; F. 60—65° (unscharf); zers. sich explosionsartig gegen 85°; $[\alpha]_D^{18} = -9{,}32°$ (0,954%ige Chlf.-Lsg.). — *d-Limonenketodiozonid*, $C_9H_{14}O_4$ (II.), erhalten durch kurzes Kochen des Diozonids in Eg. mit W.; Sirup. — Bei der Totalspaltung des Diozonids durch 24stündiges Kochen mit W. bildete sich ein Öl, Kp.$_9$ 130—140°, aus dem definierbare Derivate nicht gewonnen wurden. — *β,δ-Diacetylvaleriansäure*, $C_9H_{14}O_4$, B. aus dem Diozonid in Eg. und CrO_3 bei 50 bis 60°; spaltet als solche, besser beim Erwärmen mit NaOH, W. ab. — *1-Methylcyclohexen-1-on-(3)* lieferte bei der Ozonisierung in Chlf., bezw. Eg. ein grünlichgelbes, sehr explosives Öl; ll. in allen Solvenzien außer PAe.; die wss. Lsg. zeigt nach kurzem Kochen H_2O_2-Rk. und reduziert FEHLINGsche Lsg. Beim Eindampfen der wss. Lsg. im Vakuum bleibt *γ-Acetylbuttersäure* (F. des Hydrats 38°) zurück. — *Pulegonozonidperoxyd*; gelbe Fl., explosiv. Liefert beim Eindampfen der Chlf.-Lsg. *β-Methyladipinsäure* α_D (1 dcm-Rohr, 33%ige wss. Lsg.) +2,5°. — *Carvondiozonid*, $C_{10}H_{14}O_7$; gelbe Fl.; swl. in W., A., Ä.; ll. in Essigester, Eg.; zersetzt sich beim Stehen unter Entw. von Formaldehyd. — Der Explosionsrückstand des *Carvondiozonidperoxyds* besteht aus dem *Diketoozonid*, $C_9H_{12}O_5$; verpufft beim Erwärmen. — Bei der Totalspaltung des Carvondiozonids mit Wasserdampf bildet sich *β-Acetylglutarsäure*. (Sep. vom Vf. (s. oben) Seite 443—51. Diss. Kiel. 1907.)

Über einen Aldehyd aus Pinen. Nachtrag (von **C. Harries** und **Hans von Splawa-Neyman**.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 879; C. **1909**. I. 1402.) — *Pinonaldehyd*, $C_{10}H_{16}O_2$, Kp. 115—125°; schwach gelbes Öl; leicht flüchtig mit Wasserdampf; reduziert Ag- und FEHLINGsche Lsg. schon in der Kälte; wird an der Luft oxydiert unter B. von *Pinonsäure*; wird durch SS. und Alkalien oder durch Erwärmen leicht verändert. Reagiert mit Nitrophenylhydrazin. Erwärmt man ihn mit alkal. Benzulfhydroxamsäure, so gibt er nach Ansäuern mit $FeCl_3$ Rotfärbung und mit Cu-Acetat Fällung eines grünen Cu-Salzes der entsprechenden Hydroxamsäure. D.$^{19}_4$ des Aldehyds: 1,022; $n_D^{19} = 1{,}46867$; $n_\alpha^{19} = 1{,}46531$; Mol.-Refr. = 45,75 (ber. 46,40); $[\alpha]_D^{20} = +14{,}67$ (in Substanz). — *Pinonsäure*, erhalten durch Oxydation von Pinonaldehyd mit wss. Permanganat; Öl; Kp.$_{12}$ 180—188°; $[\alpha]_D^{20} = +3{,}9°$ (25,51%ige Chlf.-Lsg.). — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{19}O_3N_3$; Krystalle aus A.; F. 204°. — Durch Oxydation des bei der Spaltung von *Pinenozonid* (vgl. l. c.) entstehenden mentholartig riechenden Öles mit Permanganat wurde *Nopinon* erhalten; angenehm riechendes Öl; $[\alpha]_D^{19} = +4{,}5°$. — *Semicarbazon*, Krystalle aus verd. A.; F. 167°. — *Benzalverb.*, $C_{16}H_{18}O$, F. 106—107° aus CH_3OH. (Sep. v. Vf. [s. oben] Seite 460 bis 464. Diss. Kiel. 1910.)

Über den Abbau des Sericins durch Ozon (von **Robert Viner Stanford, M. Sc.**) (Vgl. HARRIES, LANGHELD, Ztschr. f. physiol. Ch. **51**. 342; C. **1907**. I. 1544.) Bei der Ozonisierung von Sericin in wss. Lsg. wurden nur 65% des Ansgangsmaterials an Spaltungsprodd. wiedergefunden. Dabei bildet sich als einzige einheitliche Verb. ein *Polypeptid*. Bei der Hydrolyse des Polypeptids durch SS. wurden folgende Resultate erhalten: 8,8% CO_2, 9,2% NH_4Cl, ca. 0,5% *Glycin*, ca. 1% *Alanin*, 0,3% *Valin* (oder *Leucin*), 13,1% *Serin*, 0,25% *Asparaginsäure*, 0,25% *Glutaminsäure*, 0,35% *Lysin*, außerdem wurde *Arginin* gefunden. Im ozonisierten Sericin ist keine Spur der im Sericin enthaltenen Phenylgruppen zu finden. Das Polypeptid ist l. in W., sonst unl. Es liefert ein braunes Ag-Salz. Mit Pb-Acetat und NH_3 liefert das Polypeptid eine Pb-Verb. Es bildet ferner ein *jodwasserstoffsaures Salz*, mikrokrystallinisch, enthält 14,37% J. Das Polypeptid konnte durch wiederholtes Lösen in W. und Fällen mit CH_3OH gereinigt werden; $[\alpha]_D^{18,5} = -60{,}1°$; % C = 43,9, % H = 5,85, % N = 17,5. Aus den Beststt. des Mol.-Gew. ergibt sich für das Polypeptid die Formel $C_{29}H_{48}N_{10}O_{16}$. (Sep. vom Vf. [s. oben] Seite 647—70. Diss. Kiel 1909.)

Beitrag zur Kenntnis der Harze (von **Edgar Paulsen**). Zwischen dem *Ozonid des Kautschuks* (vgl. HARRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1195; C. **1905**. I. 1244) und dem des *Dammarharzes* besteht ein grundlegender Unterschied. Dieses ist in CCl_4 unl. und nicht explosiv. Beim Zers. mit W. entsteht nur wenig S.; der Hauptbestandteil ist ein festes, in W. unl. Spaltungsprod. Durch Ozonisieren in CCl_4-Lsg. ist es also möglich, *Harze im Kautschuk nachzuweisen*, da andere Harze sich ähnlich verhalten, wie Dammarharz. Dieser Nachweis kann quantitativ gestaltet werden, da das Harz quantitativ in ein Ozonid übergeführt wird. Das durch direktes Lösen des Dammarharzes und Ozonisieren erhaltene Ozonid war nicht einheitlich. Die Harze wurden deshalb mit h. Eg. behandelt, mit W. gefällt usw. und erst dann in CCl_4 ozonisiert. Alle unters. Harze lieferten feste Ozonide. Die FF. lagen zwischen 53—81°. Die Löslichkeit der Ozonide war geringer, als die der Harze; sie sind swl. in PAe., wl. in CCl_4, klar l. in A., Essigäther, Aceton, Eg. Auch die Spaltungsprodd. sind fast unl. in PAe., zwl. in CCl_4, l. in A., Essigäther, Aceton, Eg., die meisten sind l. in Chlf. Weder die Harze, noch die Ozonide und deren Spaltungsprodd. zeigten eine exakte Phytosterin- oder Isocholesterinrk. Jodzahl der Ozonide 126—285, die der Spaltungsprodd. 112—238, die der Harze 5—152. C-Gehalt der Ozonide 47—61%, H: 6—11%; C-Gehalt der Spaltungsprodd. 60,8—69%, H: 8—10%. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse lassen sich die Harze in folgende Gruppen einordnen: I. Dammar, Mastix, Sandarak. II. Dammarkopale, braun und blond, und Kaurikopale rezent und fossil. III. Kautschukharz und Guttaperchaharz. IV. Französisches Colophonium, amerikanisches Harz, Marke B, Elemi und Galipot. — Die Löslichkeit von *Dammar*, *Mastix* und *Sandarak* ist sehr verschieden, die der *Ozonide* und Spaltungsprodd. sehr ähnlich. Dammarharz ist zu 82—83% in Eg. l. Der Rückstand stellt nach Lösen in PAe. und Fällen mit Essigsäure eine weiße amorphe M. vom F. 211° dar. Wahrscheinlich liegt ein *KW-stoff*, $(C_{10}H_{16})_{16}$, vor. Die Löslichkeit der Harze, Ozonide und Zersetzungsprodd. der beiden *Dammarkopale* ist annähernd gleich. Ähnlich verhalten sich die Kaurikopale. FF. der *Ozonide:* 64 und 68°, bezw. 53 und 51°. FF. der Harze: 154 und 158°, bezw. 92 und 119°. SZ. 198 und 201, bezw. 131 und 126. — Die Löslichkeit der Harze, Ozonide und Zersetzungskörper der Gruppe III. stimmt fast genau überein. FF. der Ozonide 63 und 70°, FF. der Spaltungsprodd. 92 und 87°. Auch die Harze, Ozonide und Zersetzungsprodd. der Gruppe IV. zeigen weitgehende Analogie bzgl. der Löslichkeit usw. — Einzelheiten lassen sich in einem kurzen Ref. nicht wiedergeben. (Sep. vom Vf. [s. oben] Seite 671—712. Diss. Kiel 1910.) SCHÖNFELD.

Adolf Windaus, *Die Überführung des Cholesterins in Koprosterin.* (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1916**. 92—98. [24/6.] Göttingen. Allgem. chem. Lab. der Univ. — C. **1916**. II. 467.) SCHMIDT.

Hugh Maclean, *Die Zusammensetzung des „Lecithins", mit Beobachtungen über die Verteilung der Phosphatide in den Geweben und Methoden zu ihrer Extraktion und Reinigung.* Extrahiert man Phosphatide aus Geweben mit A., so enthalten die Extrakte ständig beträchtliche Mengen einer N-haltigen Verunreinigung. Diese ist durch die gewöhnlichen Methoden der *Lecithindarstellung* schwer zu entfernen, und viele neu beschriebenen Substst. sind ein so verunreinigtes Lecithin. Diese Verunreinigung ist sehr komplexer Natur und enthält purinähnliche Körper. Das „Lecithin" ist eine Mischung in verschiedenen Verhältnissen von wirklichem, seinen N als Cholin enthaltendem Lecithin, und dem seinen N als Aminoäthylalkohol enthaltenden *Kephalin*. Durch Fraktionierung des Cadmiumchloridsalzes des Lecithins mit Äther kann man das „Lecithin" in wahres Lecithin und Kephalin

trennen. Weitere ausführliche Einzelheiten der Phosphatidtrennung, -isolierung u. -reinigung müssen im Original eingesehen werden. (Biochem. Journ. **9**. 351—78. Sept. [17/8.] 1915. St. Thomas's Hospital.) Franck.

Pañchānan Neogi und **Tārinicharan Chowdhuri**, *Die Umwandlung aliphatischer Nitrite in Nitroverbindungen.* Die gleichzeitige B. von aliphatischen Nitriten und Nitroverbb. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 2371; C. **1915**. I. 129) kann durch Isomerisation der Nitrite oder durch B. unbeständiger Additionsverbb. erklärt werden. Nun verwandeln sich Nitrite in der Hitze in Nitroverbb., doch sind die Ausbeuten so klein, daß zur Erklärung der B. größerer Mengen von Nitroverbb. nur der andere Weg bleibt. Während also die Alkylnitrite durch Ersetzung des Metalls eines Nitrits durch Alkyl entstehen, verläuft die B. der Nitroverbb. nach:

$$AgO{\cdot}N:O + C_2H_5J = AgO{\cdot}N(C_2H_5){\cdot}OJ = C_2H_5{\cdot}NO_2 + AgJ \text{ oder:}$$
$$KO{\cdot}N:O + C_2H_5{\cdot}SO_4K = KO{\cdot}N(C_2H_5){\cdot}OSO_4K = C_2H_5{\cdot}NO_2 + K_2SO_4,$$

wobei die Mengen der entstehenden Nitroverbb. von der Menge der gebildeten Additionsverb. abhängen.

Zur Umwandlung der flüchtigen aliphatischen Nitrite in Nitroverbb. leitet man die Dämpfe durch ein auf 125—130° erhitztes, mit Asbest gefülltes Verbrennungsrohr u. kondensiert die Nitroverb. in einem vorgelegten U-Rohr. Die Nitroverbb. werden durch Reduktion zu den Aminen oder durch die Färbung mit alkoh. NaOH nachgewiesen. Die kleinen Ausbeuten werden bei höherer Temp. wegen der eintretenden B. von Alkohol, Aldehyd und S. noch schlechter. Trocknet man den Nitritdampf durch Überleiten über $CaCl_2$, so bleibt das Nitrit fast unverändert; größere Mengen Wasserdampf rufen eine stärkere Zers. der Nitrite hervor, ohne die Ausbeute an Nitroverb. zu steigern. *Methyl-*, *Äthyl-* u. *Isopropylnitrit* wurden aus Lsgg. in Paraffinöl verdampft; *Propyl-* u. *Isobutylnitrit* können für sich verdampft werden; *Isoamylnitrit* kann auch unter Rückfluß erhitzt werden. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 701—7. Juli 1916. [23/9. 1915]. Rajshari, Bengal, Indien. Government College. Chem. Lab.) Franz.

Prafulla Chandra Rây und **Manik Lal Dey**, *Die Reaktion zwischen Jod und Thioacetamid in wässeriger und alkoholischer Lösung.* Um festzustellen, ob *Thioacetamid* wie Thioharnstoff (Werner, Journ. Chem. Soc. London **101**. 2166; C. **1913**. I. 792) tautomerisiert werden kann, wurde es in W. mit Jod behandelt, wobei die Rk. $CH_3{\cdot}C(:NH){\cdot}SH + J_2 + 2H_2O = CH_3{\cdot}CO_2H + NH_4J + HJ + S$ eintrat. In diesem Falle verliert also das Oxydationsprod. $CH_3{\cdot}C(:NH){\cdot}S{\cdot}$ den S, worauf durch Hydrolyse Essigsäure gebildet wird. Der Verlauf der Rk. kann aber auch durch primäre Hydrolyse des Thioacetamids erklärt werden. In alkoh. Lsg. erhält man nach:

$$CH_3{\cdot}C(:NH){\cdot}SH + 2C_2H_5{\cdot}OH + J_2 = CH_3{\cdot}CO_2C_2H_5 + C_2H_5J + NH_4J + S$$

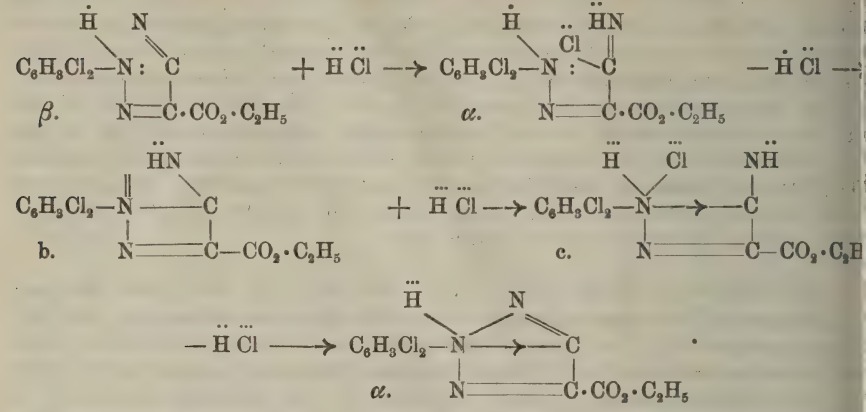
Essigester und Äthyljodid; bei dem typisch ähnlichen Bau von W. und A. sollte man eigentlich die B. von Äthylamin erwarten. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 698—701. Juli. [1/4.] Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) Franz.

George Senter und **Henry Wood**, *Reaktionsfähigkeit der Halogene in organischen Verbindungen.* Teil IX. *Einwirkung der Alkalien auf die Bromacetate und Brompropionate der Alkalimetalle in äthylalkoholischer Lösung.* (Teil VIII: Journ. Chem. Soc. London **107**. 1070; C. **1915**. II. 941.) Die Rk. zwischen *Natriumbromacetat* und Natriumäthylat in reinem A. kann wegen der geringen Löslichkeit des Salzes nicht untersucht werden. In wss. A. ist die Rk. wieder pseudodimolekular;

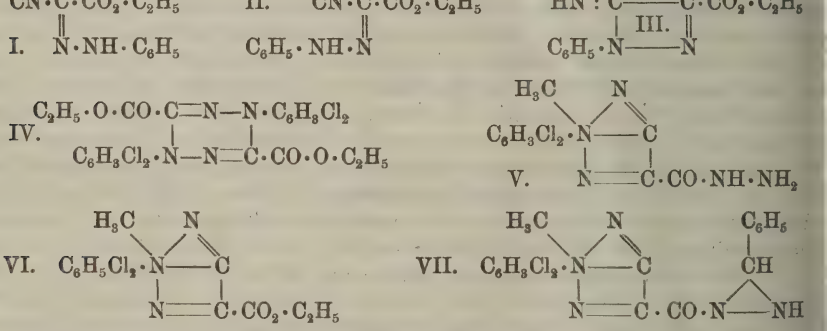
as K-Salz ist etwas reaktionsfähiger. Die Geschwindigkeit der Ersetzung des Br ächst mit dem A.-Gehalt der Lsg.; bis zu einem Gehalt von 40% A. ist die enge der gebildeten Äthoxysäure verhältnismäßig größer als der A.-Gehalt. In)%ig. A. ist die Geschwindigkeit etwa sechsmal so groß wie in 90%ig. Methylkohol; wahrscheinlich beansprucht die Methoxygruppe einen größeren Anteil der ffinität des Na als die Äthoxygruppe. Da NaBr die Rk. beschleunigt, dürfte auptsächlich das nichtionisierte Äthylat in Wrkg. treten. *Natriumbrompropionat* agiert viel langsamer mit Natriumäthylat in A. als das Bromacetat; die Rk. ist cht mehr dimolekular, da die Geschwindigkeit der gleichzeitigen Rk. mit A. von erklicher Größe ist. In Gemischen von A. u. W. zeigt die Geschwindigkeit bei) Vol.-% ein Maximum. Der Vorgang ist sehr zusammengesetzt, da wenigstens er gleichzeitige Rkk. eintreten. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 681—89. Juli. 4/6.] London. BIRKBECK College. Chem. Abt.) FRANZ.

Carl Bülow und **Peter Neber**, *Über die Einwirkung von Cyankalium auf xalmonoester-[2,4-dichlorphenylhydrazon]-säurechlorid (Umwandlung von Acet- in yanessigesterderivate).* Der bei der Kombination von Phenyldiazoniumchlorid mit a-Cyanessigester in essigsaurer Lsg. entstehende Benzolazocyanessigester existiert ch KRÜCKEBERG (Journ. f. prakt. Ch. [2] **46**. 579; **47**. 591; **49**. 321; C. **93**. I. 2; II. 68; **94**. I. 1019; HALLER, BRANCOVICI, C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. 4; C. **93**. I. 879) in zwei Formen, einer bei 125° schm. α-Form u. einer bei 85° hm. β-Form. Der stabilen β-Form kommt nach KRÜCKEBERG die Hydrazonrmel $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ zu, während zur Erklärung der α,β-Isomerie ereoisomerie im Sinne der Formel I. u. II. oder Desmotropie als Azo- u. Hydrokörper oder schließlich die Formel III. für die α-Verb. in Erwägung gezogen rd. Die Vff. haben einen neuen Weg gefunden, der durch einen übersichtlichen rlauf zu den Hydrazonen der Cyanglyoxylsäureester führt. Bei der Einw. von CN auf Oxalmonoester-[2,4-dichlorphenylhydrazon]-säurechlorid in absol. A. entht als Hauptprod. die Verb. $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ neben einer Verb. n der Formel IV. Den gleichen, als Hauptprod. entstehenden Körper erhält man s dem durch Kupplung von diazotiertem 2,4-Dichloranilin mit Cyanessigester in koh.-essigsaurer Lsg. entstehenden niedrigschm. Isomeren durch Kochen mit Eg. eses stabile β-Kondensationsprod. krystallisiert in gelben, bei 177° schm. Nadeln. ine schwach sauren Eigenschaften sind durch den Imidwasserstoff der Hydrazonppe bedingt. Bei der Zerlegung der wss. Lsg. seines Kaliumsalzes durch CO_2 lt das Dichlorphenylhydrazon unverändert aus. Behandelt man die Lsg. jedoch t überschüssiger Mineralsäure, so erhält man eine isomere, labile, weiße Verb. m F. 103—103,5°, die beim Liegen, schneller beim Erwärmen in das β-Isomere ergeht. Beide Isomeren geben dasselbe ursprüngliche K-Salz, das mit Dimethylfat ein indifferentes, weißes Methylderivat liefert. Reduziert man das Methylieprod. und acetyliert den faßbaren basischen Spaltkörper, so erhält man Dilormethylacetanilid. Andererseits läßt sich die monomethylierte Base in ein rosoalkylamin überführen. Hiernach sitzt das reaktionsfähige Wasserstoffatom wohl in der stabilen, als auch in der labilen Form der Grundkörper an dem ckstoffatom, das dem Dichlorphenylrest benachbart ist. Die Azoformel $R \cdot N : N \cdot C(CN) \cdot CO_2R'$ ist daher für die Kupplungsprodd. aus Diazoniumsalz u. Cyanessigr ausgeschlossen. Eine Wanderung des beweglichen Wasserstoffs zum benachrten Stickstoff des Cyans im Sinne der Formel $R \cdot N : N \cdot C(: C : NH) \cdot CO_2R'$ ist ht anzunehmen, da das Methylierungsprod. einer solchen Verb. kein sekundäres matisches Amin liefern kann. Aus demselben Grunde ist auch die dritte ÜCKEBERGERsche Formel (III.) hinfällig. Die stabile β-Verb. vom F. 177° ist h seiner B. das Hydrazon $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Durch überschüs-

sige Salzsäure geht es in den labilen α-Körper über, wobei es durch Anlagerun und Wiederabspaltung von HCl die nicht faßbaren Zwischenstufen a, b und durchläuft:



Bei der Einw. von Hydrazin auf den methylierten Ester entsteht das Hydrazi von der Formel V. Weder die Carboxäthylgruppe, noch die Cyangruppe de 2,4-Dichloranilinazocyanessigesters läßt sich nach den bisher bekannten Methode verseifen. — Das 2,5-Dichloranilin liefert dem 2,4-Dichloranilin entsprechend Resultate.



Cyanglyoxylsäureester-[2,4-dichlorphenylhydrazon], *Oxalmonoester-[2,4-dichlor phenylhydrazonsäurecyanid]*, $C_6H_3Cl_2 \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus Oxalmonoester [2,4-dichlorphenylhydrazon]-säurechlorid in absol. A. mittels KCN in W. neben dem Bis-(2,4-dichlorphenyl)-dihydrotetrazindicarbonsäureester (IV.) oder durch Eintragen einer Lsg. von diazotiertem 2,4-Dichloranilin (erhalten aus salzsaurem Dichloranilin in konz. HCl mittels $NaNO_2$) in eine alkoh., Na-Acetat enthaltende Lsg. von Cyanessigester bei $+1^0$ u. durch nachfolgendes Erhitzen der dabei erhaltenen α-Form auf den F. oder durch Kochen mit A. oder Eg. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 177°; ll. in sd. Pyridin, h. Bzl., h. Eg.; l. in Chlf., CCl_4, Paraldehyd; zwl. in CS_2 u. sd. A.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die beim Erhitzen auf 70° dunkler wird; l. in stark verd. wss. KOH mit gelber Farbe; aus der alkal. Lsg. wird durch CO_2 das α-Isomere gefällt. Beim Übersättigen der alkal. Lsg. mit KOH scheidet sich ein in gelben Nadeln krystallisierendes K-Salz aus. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ nur ganz unwesentlich dunkler. — *(Cyclo)-α-Cyanglyoxylsäureester-[2,4-dichlor-*

phenylhydrazon], $C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$ (Formel s. Einleitung). Man führt das bei 177° schm. Hydrazon mittels alkoh. KOH in das K-Salz über u. zerlegt dieses in h. wss. Lsg. mit einem starken Überschuß von HCl. Schwach gelbliche Nadeln aus A., F. 103 bis 103,5°. Geht beim Erhitzen über den F., sowie beim Umkrystallisieren aus A. oder Eg. in das bei 177° schm. Isomere über. — (*Cyclo*)-*α*-*Cyanglyoxylsäureäthylester-*[*α'-methyl-2,4-dichlorphenylhydrazon*] (VI.). Aus dem K-Salz des bei 177° schm. Hydrazons mittels Dimethylsulfat auf dem Wasserbade. Weiße Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 80°; destilliert unzers.; ll. in Ä.; sll. in Chlf., Bzl., Essigester. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist farblos. Wird durch h. wss. KOH verseift. Reduziert nicht ammoniakal. Ag-Lsg. — (*Cyclo*)-*α*-*Cyanglyoxylsäure-*[*α'-methyl-2,4-dichlorphenylhydrazon*]-*hydrazid* (V.). Aus (Cyclo)-*α*-Cyanglyoxylsäureester-[*α'*-methyl-2,4-dichlorphenylhydrazon] mittels Hydrazinhydrat in sd. A. Nadeln aus A., F. 172°; swl. in Ä., l. in Chlf., Bzl., Essigester, Aceton und sd. W.; l. in konz. H_2SO_4 mit schwach gelber Farbe; l. in verd. HCl. Löst sich in Alkalien mit schwach gelber Farbe. Die salzsaure Lsg. gibt mit $NaNO_2$ eine in derben Krystallen sich ausscheidende Verb. u. wird durch ganz schwaches Bromwasser milchig getrübt. — *α*-*Cyanglyoxylsäure-*[*α'-methyl-2,4-dichlorphenylhydrazon*]-*benzaldehydhydrazon* (VII.). Aus der N-Methylverb. mittels Benzaldehyd in sd. A. Nadeln, F. 205°; sll. in Chlf., ll. in Pyridin und A., zl. in sd. Bzl.; swl. in Ä.; l. in konz. H_2SO_4 mit schwach gelber Farbe, die auf Zusatz von Bichromat in Dunkelbraun übergeht; ist unl. in Lauge; ihm kommt daher wohl die Formel VII. zu. — Bei der Reduktion des bei 80° schm. Methylderivates in A. mittels Zinkstaub und konz. HCl in der Siedehitze entsteht das *2,4-Dichlormonomethylanilin*, das sich nicht in reinem Zustande gewinnen läßt u. in rohem Zustande bei etwa 40° schmilzt. — *$PtCl_4$-Salz.* Orangebraune Nadeln, F. 197—198° (Zers.). — *Acetylverb.*, $C_9H_9ONCl_2$. Aus der Base und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Prismatische Tafeln aus Lg., F. 90°; sll. in Ä., Chlf., Bzl., sd. A., weniger l. in h. Lg. — *Nitrosomethyl-2,4-dichloranilin*, $C_6H_3Cl_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO$. Gelblichweiße Nadeln, F. 54°; l. in PAe.; ll. in Ä.; sonst sll.

Setzt man diazotiertes 2-5-Dichloranilin mit Cyanessigester in wss.-alkoh. Lsg. in Ggw. von Na-Acetat um, so erhält man ein bei 103—105° schm. Rohprod., das beim Umkrystallisieren aus A. ein bei 146—147° schm. Gemisch der Isomeren liefert. Führt man das letztere durch Kochen mit wss.-alkoh. KOH in das Kaliumsalz über und zerlegt das letztere in wss. Lsg. durch überschüssige HCl, so erhält man das (*Cyclo*)-*Cyanglyoxylsäureester-*[*2,5-dichlorphenylhydrazon*], $C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$. Nadeln aus indifferenten Lösungsmitteln; beginnt bei 100° zu sintern; schm. bei 104,5°; sll. in Chlf., Bzl., Essigsäure ohne Färbung; l. in Pyridin mit gelber Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit schwach gelber Farbe. — *N-Methylverb.* $C_{12}H_{11}O_2N_3Cl_2$ (VI.). Aus dem K-Salz des bei 104—104,5° schm. Esters mittels Dimethylsulfat auf dem Wasserbade. Platten aus verd. A., F. 128—129°; sll. in Chlf., Bzl., zl. in A., weniger l. in Eg.; äußerst ll. in Pyridin; l. in konz. H_2SO_4 ohne Färbung. — (*Cyclo*)-*Cyanglyoxylsäurr-*[*α'-methyl-2,5-chlorphenylhydrazon*]-*hydrazid*, $C_{10}H_9ON_5Cl_2$. Nadeln aus W., F. 161—162°; wl. in Ä., leichter l. in Chlf., Bzl. und Essigester; l. in konz. H_2SO_4 mit schwach gelber Farbe und mit der gleichen Färbung in stark verd. KOH. — *Benzaldehydderivat des Hydrazids*, $C_{17}H_{13}ON_5Cl_2$. Aus dem Hydrazid und Benzaldehyd in sd. A. Krystalle aus A.; F. 197°; fast unl. in Ä.; ll. in Chlf., sll. in Pyridin; l. in konz. H_2SO_4 mit schwach gelber Farbe. — Kocht man die alkoh. Lsg. des N-Methylderivates vom F. 128—129° mit Zinkstaub und konz. HCl, so erhält man das rohe *N-Methyl-2,5-dichloranilin* als nicht erstarrendes Öl. Die gleiche Verb. entsteht beim Erwärmen von 2,5-Dichloranilin mit Dimethylsulfat. — *Acetylverb.*, $C_9H_9ONCl_2$. Beim Kochen der rohen Base mit Essigsäureanhydrid. Krystalle aus Lg., F. 69—70°. — *Nitrosomethyl-2,5-dichloranilin*, $C_6H_3Cl_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO$. Krystalle aus verd. A., F. 66—67°. — *Hochschmelzendes* (*β*-) *Hydrazon*, $C_6H_3Cl_2 \cdot$

$NH \cdot N : C(CN) \cdot CO_2C_2H_5$. Beim Kochen des bei 104—104,5° schm. cyclischen Isomeren mit A. oder Eg. Krystalle, F. 145—146°. Geht durch Überführung in das K-Salz und Zerlegung des letzteren mittels viel HCl wieder in das bei 104—104,5° schm. cyclische Isomere über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2179—2203. 23/9. 1916. [30/10. 1914.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Clementi, *Synthese des neuen Tripeptids Glykocyamylglycylglycin.* (Arch d. Farmacol. sperim. **22**. 274—76. — C. **1916**. II. 646.) SPIEGEL.

L. C. Maillard, *Synthese der Huminsubstanzen durch Einwirkung der Aminosäuren auf die reduzierenden Zucker.* (Ann. Chim. [9] **5**. 258—317. Mai-Juni. — C. **1912**. I. 717; **1913**. I. 648; II. 31.) DÜSTERBEHN.

C. S. Hudson, *Einige numerische Beziehungen der Rotationskräfte der zusammengesetzten Zucker.* Die allgemeine Gruppe der Polysaccharide umfaßt rein krystallinische Substanzen, Di-, Tri- und Tetrasaccharide, sowie eine Reihe amorpher Prodd. wie Stärke, Glykogen, Cellulose, Pentosane etc. Zur Unterscheidung der krystallinischen Polysaccharide von den weniger gut definierten Abkömmlingen wird die Bezeichnung *„zusammengesetzte Zucker"* vorgeschlagen. *Zucker der Rohrzuckergruppe.* Bekannte Glieder der Gruppe sind Raffinose, Gentianose und Stachyose. Ist G die Drehung der Glucosekette ohne Einschluß des asymmetrischen Lactonylkohlenstoffatoms der Drehung B', und ist F die Drehung des Fructoserestes, so ist:

molekulare Drehung des Rohrzuckers $= [M]_{\text{Rohrzucker}} = G + B' + F$

für:		(Invertasespaltung)			Mol. Drehung
Raffinose (Mol.-Gew. 504)	= Melibiose (Mol.-Gew. 342)	+	Fructose.		$(Mb) + B' + F$,
Gentianose („ 504)	= Gentiobiose („ 342)	+	„		$(Gb) + B' + F$,
Stachyose („ 666)	= Manninotriose („ 504)	+	„		$(Mn) + B' + F$.

Durch Subtraktion der Rohrzuckerdrehung von der Raffinosedrehung erhält man die Gleichung: $[M]_{\text{Raffinose}} - [M]_{\text{Rohrzucker}} = (Mb) - G$. $[M]_{\text{Rohrzucker}}$ ist $66{,}5 \times 342 = +22700$. Nach früheren Veröffentlichungen (HUDSON, Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 66; C. **1909**. I. 643) ist G gleich der halben Summe der molekularen Drehungen der α- und β-Formen der Glucose; unter Annahme der spezifischen Drehungen für die beiden Formen zu 113 u. 19 (HUDSON, YANOOSKY und HUDSON, DALE spätere Mitteilungen) ergibt sich für G der Wert von $+11900$. Demnach: $(Mb) = (M)_{\text{Raffinose}} - 10800$. Um die molekulare Drehung der α- und β-Form der *Melibiose* zu berechnen, muß die Rotation des endständigen asymmetrischen Lactonyl-C-Atoms der Melibiose addiert werden. Die Drehung dieses C-Atoms ist gleich der Hälfte der Differenz der molekularen Drehungen der α- und β-Formen der Glucose $= 8460$. Demnach ist die

molekulare Drehung der α-Melibiose $= (Mb) + 8460 = (M)_{\text{Raffinose}} - 2340$,

„ „ „ β-Melibiose $= (Mb) - 8460 = (M)_{\text{Rafifnose}} - 19300$.

Die spezifische Drehung der Raffinose ist $+123$, die molekulare Drehung $+62000$, woraus für die α- und β-Formen der Melibiose die Werte $+59700$ und 42700 folgen, demnach sind die spezifischen Drehungen $+175$ und $+125°$. Für *Gentiobiose* ergibt sich folgendes. Die spezifische Drehung ist $+31$, die molekulare Drehung $+15600$, die spezifischen Drehungen der α- und β-Formen sind $+39$ und -11. Für *Manninotriose* ergibt sich Analoges. Die spezifische Drehung der Stachyose ist $+148$, die molekulare Drehung $+98600$, die spezifischen Drehungen

r die α- und β-Formen sind +191 und +157. Das Verhältnis der Konzentionen der β- und α-Formen, die miteinander im Gleichgewicht sind, ist für ucose (113 — 52)/(52 — 19) = 18, für Gentiobiose (39 — 10)/(10 + 11) = 1,3 und r Manninotriose (191 — 167)/(167 — 157) = 2,4.

Zucker der Trehalosegruppe. Trehalose kann als α,α-, α,β- oder β,β-Glucose dacht werden. Stellt G die Drehung der Glucosekette dar und A' die des ymmetrischen Lactonyl-C-Atoms ($+A'$ für die α-Glucosidform, $-A'$ für die Glucosidform), so ergibt sich für die molekularen Drehungen der drei Kombinationen:

α,α-Trehalose . . . . $G + A' + A' + G = 2G + 2A'$,
α,β- „ . . . . $G + A - A' + G = 2G$,
β,β- „ . . . . $G - A' - A' + G = 2G - 2A'$.

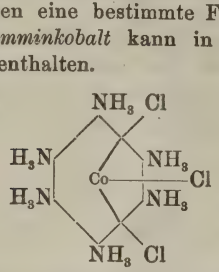
Die spezifische Drehung für α,β-Trehalose ist +70 ($2G = 23800$), die Drehung r reinen Trehalose ist 197°, für sie kommt also die Konstitution einer α,α-Verb. Betracht. Die von Fischer und Delbrück (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2776; **1909**. II. 972) beschriebene *Isotrehalose* stellt wahrscheinlich β,β-Trehalose dar, ezifische Drehung —39° (gefunden), —58° (berechnet). Weitere Berechnungen er die Drehungen von Maltose, Cellose, Gentiobiose, Melibiose und Lactose, wie der Acetate sind im Original nachzulesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 66—75. August. [8/6.] Washington. United States Dept. of Chem. Carbohydrate ab.) Steinhorst.

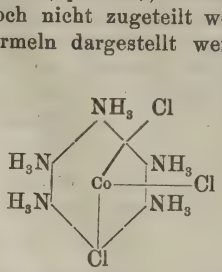
Winifred Ross, *Der Ursprung des bei der Hydrolyse von Boletus edulis erhaltenen Glucosamins.* Bei der Hydrolyse von Boletus edulis mit Schwefelsäure konnte kein *Glucosamin* isoliert werden. Dagegen ließ es sich, entsprechend den Angaben von Euler (Ztschr. f. physiol. Ch. **78**. 235; C. **1912**. II. 936) bei der Hydrolyse mit anz. HCl in Substanz gewinnen. Vf. nimmt an, daß es aus einem Glucoprotein stammt und nicht als Glucosaminglucosid in den Fungi präformiert ist. (Biochem. Journ. **9**. 313—19. Sept. [22/6.] 1915. University of St. Andrews.) Franck.

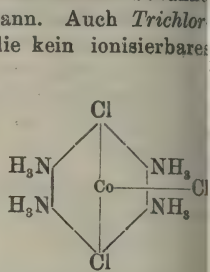
C. S. Hudson und **E. Yanovsky**, *Die isomeren α- und β-Hexacetate der Glucoheptose.* Die von E. Fischer (Liebigs Ann. **270**. 64; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 2400) beschriebenen α- und β-*Hexacetate* der *α-Glucoheptose* sind hergestellt und die Konstanten festgestellt. *β-Hexacetat.* 1 Teil wasserfreies Natriumacetat, 4 Teile α-Glucoheptose werden mit 16 Teilen Essigsäureanhydrid bis zur Lsg. des Zuckers gekocht und dann in W. gegossen. Aus 50%ig. A. wird die β-Form frei von α-Form erhalten $[\alpha]_D^{20} = +4{,}8°$ in Chlf. F. 135° (unkorr.) (Fischer 132°). — Das *α-Hexacetat* erhält man durch Erwärmen von 10 g der β-Form in 100 ccm Essigsäureanhydrid mit 2 g $ZnCl_2$. Aus Ä. mehrfach umkrystallisiert $[\alpha]_D^{20} = +87{,}0°$ in Chlf. F. 164° (Fischer 156°). (Journ. Amer. Chem. Soc. **38**. 1575—77. August [19/6]. Washington, D. C.) Steinhorst.

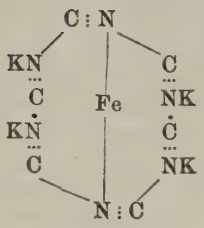
John Albert Newton Friend, *Eine cyclische Theorie der Konstitution der Metallammine und der Ferro- und Ferricyanide.* Für *Hexamminkobaltichlorid* und *Monochlorpentamminkobaltichlorid* werden die Formeln I. und II. aufgestellt, in denen das dissoziierende Cl unmittelbar mit dem Co verbunden ist; Co und Cl haben die Wertigkeiten, die ihrem sonstigen Verhalten entsprechen. Im Pentammin-Salz steht das nicht dissoziierende Cl in einem Ring. Das Co-Atom liegt in dem Ring, aus dem es aus rein physikalischen Gründen nicht herauskann; im Hexamminsalz ist es durch keine Valenz mit dem Ring verbunden, in dem es liegt, wie ein hydratisiertes Ion in einer Hülle von Wassermolekeln, mit denen es nicht

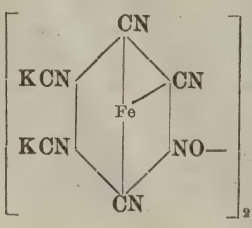
chemisch verbunden ist. Nach analoger Formulierung kann *Dichlortetrammin kobaltichlorid* in drei isomeren Formen bestehen, die sich durch die Stellung der beiden Cl im Ring unterscheiden (III., p-Form); bisher sind zwei Isomere bekannt denen eine bestimmte Formel noch nicht zugeteilt werden kann. Auch *Trichlor triamminkobalt* kann in drei Formeln dargestellt werden, die kein ionisierbares Cl enthalten.

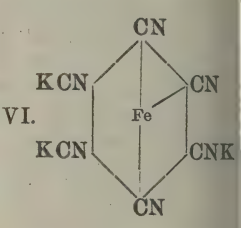
I. 

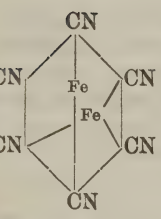
II. 

III. 

IV. 

V. 

VI. 

VII. 

Kaliumferrocyanid (IV.) kann ebenfalls durch drei Formeln dargestellt werden; die o-Form ist das unbeständige Doppelsalz $4KCN \cdot Fe(CN)_2$; die m- und p-Form sind beständiger und entsprechen dem α- und β-Ferrocyanid. Da in saurer Lsg. durch NO Nitroprussid erzeugt wird, das nur in einer Form existiert, und da in saurer Lsg. die β-Form beständig ist, so muß die β-Form zugleich die p-Verb. sein. Hiernach hat *Kaliumnitroprussid* die Formel V. Beim *Kaliumferricyanid* (VI.) ist die wahrscheinlich unbeständige *v*-Form das Doppelsalz $3KCN \cdot Fe(CN)_3$; die in saurer Lsg. beständige β-Form enthält eine p-Bindung (VI.), während die symm. Form der α-Form zukommt. Die B. des *Berlinerblaus* (VII.) aus β-Ferro- oder β-Ferricyanid erklärt sich aus IV. und VI. ohne jede Umlagerung. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 715—22. Juli. [23/5.] Worcester. Victoria Inst.) Franz.

Treat B. Johnson und **E. Heaton Hemingway**, *Untersuchungen über Thiocyanate und Isothiocyanate.* Teil IX. *Äthylisothiocyanacetat.* Teil VIII. (Vgl. Amer. Chem. Journ. **41**. 337; C. **1900**. I. 1547.) Es ist die Herst. von *Äthylisothiocyanacetat*, $SCN \cdot CH_2COOC_2H_5$, beschrieben, es ist dies das erste Polyketidisothiocyanat (Senföl), dessen Konstitution einwandsfrei feststeht. Die Verb. ist zuerst von Klason (C. **90**. II. 344) beschrieben, und da die Verb. weder im Beilstein, noch Richter registriert ist, war dessen Existenz Wheiler und Merriam (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 183; C. **1901**. II. 274) entgangen. E. Fischer erhielt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 440; C. **1901**. I. 678) gleichzeitig durch Einw. von Phosgen auf Äthylaminoacetat den Harnstoff: $CO(NHCH_2COOC_2H_5)_2$. Die Herstellung von Äthylisothiocyanat gelang Fischer (loc. cit.) auf dem versuchten Wege nicht. Äthylisothiocyanacetat besitzt die Eigenschaften eines wahren Senföls und reagiert mit Aminen unter B. von Thioharnstoffkombinationen oder Thiohydantoaten. Mit Anilin resultiert *Äthgl-1-phenylthiohydantoat*, mit NH_3 *2-Thiohydantoin*. Es sollen

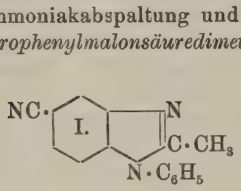
e Einw. von Thiophosgen auf andere α-Aminosäuren untersucht werden, um neue
k. aufzufinden, die eine Unterscheidung von Polyketidisothiocyanaten, NCS·CH_2·
O(R), und Polyketidisothiocyanaten, SCN·CH_2CO(R), ermöglichen.

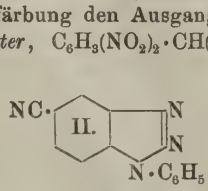
Experimenteller Teil. *Thiophosgen.* $CSCl_2$. *Herst.* In 5 Pfund CS_2, die
g Jod als Katalysator enthalten, wird Cl eingeleitet, bis die Gewichtszunahme
Atomen Cl entspricht. Das Rk.-Gemisch wird mit W. gewaschen. Das gebildete
trachlormethylmercaptan wird zur Entfernung von Spuren Schwefelaliden mit
asserdampf behandelt und dann auf 142° erhitzt zur Entfernung von CCl_4. Die
usbeute beträgt 4,5 Pfund. Die Reduktion zu Thiophosgen wird in Portionen
n 1,5 Pfund Mercaptan ausgeführt. Die Ausbeute an Thiophosgen beträgt
3 Pfund aus 5 Pfund CS_2. — *Hydrochlorid des Äthylaminoacetats,* HCl·NH_2·
$H_2COOC_2H_5$. B. durch Hydrolyse von Methylenaminoacetonitril mit HCl und A.
gl. KLAGES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1507; C. **1903**. I. 1302.) — *Äthyliso-
ocyanacetat,* $C_5H_7O_2NS$ = SCN·$CH_2COOC_2H_5$. B. durch Einw. von Thiophosgen
5 g) auf 425 g Hydrochlorid des Äthylaminoacetats in 600 ccm Toluol. Die Aus-
ute beträgt 50—60%. Die Rk. wird bei 110—115° ausgeführt. Zur Vervoll-
ndigung der Rk. wird nach Zusatz des Thiophosgens einen Tag gekocht. Un-
ändertes Ausgangsmaterial wird abfiltriert. $Kp._{12}$ 112—113°. Kp. 215° (unter
rs.), farbloses Öl, welches sich bald rot färbt). $D.^{20}$ 1,1710, n_D^{20} = 1,5038 (ABBE)
d 1,5028 (PULFRICH). — *2-Thiohydantoin.* B. durch Einw. von NH_3-Gas auf
hylisothiocyanat in Bzl. Aus A. F. 227° (unter Zers.). Identisch mit der von
HNSON, NICOLET (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 1974; C. **1912**. I. 1104) be-
riebenen Verb. — *Äthyl-1-phenylthiohydantoat,* $C_{11}H_{14}O_2N_2S$ = C_6H_5NHCS·
$NCH_2COOC_2H_5$. B. durch Erwärmen von Äthylisothiocyanat und Anilin in äth.
g. Aus Ä. Platten vom F. 89°. FISCHER (loc. cit.) hat die gl. Verb. durch Einw.
Phenylisothiocyanat auf Äthylaminoactat erhalten und gibt den F. zu 85° an.
Äthyl-p-tolylthiohydantoat, $C_{12}H_{16}O_2N_2S$ = $CH_3C_6H_4NHCSNHCH_2COOC_2H_5$. B. aus
Toluidin analog vorst. Verb. Aus Ä. und A. lange Nadeln vom F. 96°. Ll. in
., Ä. und A., unl. in W. — *Äthyl-o-tolylthiohydantoat,* $C_{12}H_{16}O_2N_2S$. F. 90°. L.
A. und Ä., unl. in W. — *Äthyl-m-tolylthiohydantoat,* $C_{12}H_{16}O_2N_2S$. F. 97°. Pris-
tische Nadeln aus A. oder Ä. — *Äthyl-p-nitrophenylthiohydantoat,* $C_{11}H_{13}O_4N_3S$ =
$_2$·$C_6H_3NHCSNHCH_2COOC_2H_5$. Aus A. hellgelbe Nadeln, die rosettenförmig an-
rdnet sind. F. 291,5°. — Verss., Kondensationsprodukte durch Einw. von Thio-
sgen auf Glykokollhydrochlorid herzustellen, sind fehlgeschlagen. (Journ. Americ.
m. Soc. **38**. 1550—57. August [6/6.] New Haven. Conn. YALE Univ., Cheffield.
m. Lab.) STEINHORST.

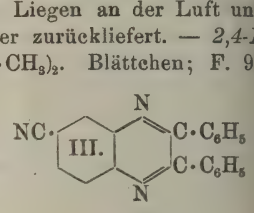
W. Borsche, L. Stackmann und **J. Makaroff-Semljanski**, *Über Mononitro-
ogenbenzole mit beweglichem Halogen.* Die Beweglichkeit des Halogens wird an
enden drei Verbindungspaaren untersucht: 3-Nitro-4-brombenzonitril (A) und
ethyl-3-nitro-6-brombenzonitril (B), 3-Nitro-4-bromacetophenon (C) und 4-Methyl-
tro-6-chloracetophenon (D), 3-Nitro-4-brombenzophenon (E) und 3-Nitro-6-brom-
zophenon (F). Unter den von den Vff. eingehaltenen Bedingungen reagieren
die Verbb. A—E mit Na-Malonester, A u. C auch mit Na-Acetessigester. Von
beiden Gliedern jedes Paares reagiert das in o-Stellung zum Halogen nitrierte
viel glatter als das p-Nitroderivat. Von den drei Radikalen ·CN, ·CO·CH_3 u.
·C_6H_5 aktiviert Cyan o- oder p-ständiges Halogen am gleichen Benzolkern
tiger als Acetyl, beide sind aber der Benzoylgruppe in ihrer aktivierenden
kung ganz erhebliche überlegen.

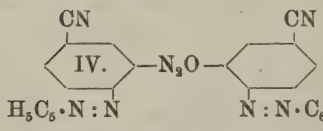
Beim Erwärmen von o-Nitrobrombenzol mit Na-Malonsäuredimethylester in Ä.
dem Wasserbade findet keine Umsetzung statt. — *3-Nitro-4-brombenzonitril,*
$_3Br(NO_2)$·CN. Aus 4-Brombenzonitrit und eisgekühlter HNO_3 (D. 1,52). Kry-

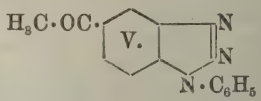
stalle aus Alkohol. — *4-Cyan-2-nitrophenylmalonsäuredimethylester*, $C_6H_3(NO_2)(CN)$ $CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Aus Na-Malonsäuredimethylester und 3-Nitro-4-brombenzonitril i sd. Ä. Blättchen aus Methylalkohol, F. 129,5°. — *2-Nitro-4-carboxyphenylessig säure*, $C_6H_3(NO_2)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Beim Kochen der Malonesterverb. mit Eg W. und konz. H_2SO_4. Blättchen aus Eg.; schm. bei 222° und geht dabei unte CO_2-Abspaltung in die bei 189° schm. 4-Methyl-3-nitrobenzoesäure, $C_6H_3(NO_2)(CH_3)$ CO_2H, über. — *2-Nitro-4-carboxyphenylessigsäuredimethylester*, $C_{11}H_{11}O_6N$. Aus de Säure durch methylalkoh. Schwefelsäure. Blättchen aus Methylalkohol, F. 76,5° — Der 4-Cyan-3-nitrophenylacetessigester wird in äth. Lsg. durch Ammoniak i 4-Cyan-3-nitrophenylester und Acetamid zerlegt. Beim Einleiten von Ammonia in die äth. Lg. des Cyannitrophenylmalonsäuredimethylesters scheidet sich das ro gefärbte Ammoniumsalz dieses Esters aus, das beim Liegen an der Luft unte Ammoniakabspaltung und Entfärbung den Ausgangsester zurückliefert. — *2,4-Di nitrophenylmalonsäuredimethylester*, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Blättchen; F. 95°











zeigt gegen NH_3 in Ä. das gleiche Verhalten wie der Cyannitrophenylmalonsäure dimethylester und ist gegen kurzes Kochen mit Anilin und Phenylhydrazin in äth Lösung beständig. — *4-Cyan-2-nitrophenylacetessigsäureäthylester*, $C_6H_3(NO_2)(CN)$ $CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus Na-Acetessigester und 3-Nitro-4-brombenzonitril i sd. Ä. Gelbe Nadeln aus A., F. 85°. — *4-Cyan-2-nitrophenylessigsäureäthyleste* $C_6H_3(NO_3)(CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Beim Einleiten von NH_3 in eine äth. Lsg. de Cyannitrophenylacetessigesters neben Acetamid. Gelbliche Nadeln aus A., F. 96° — *2-Nitro-4-carboxyphenylaceton*, *4-Acetonyl-3-nitrobenzoesäure*, $C_6H_3(NO_2)(CO_2H)$ $CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Beim Kochen des Cyannitrophenylacetessigesters mit Eg., W. und konz. H_2SO_4. Nadeln aus A., F. 151,5°. — *Phenylhydrazon*. Orangefarbene Kry stalle aus Methylalkohol, F. 116°. — *Methylester*, $C_{11}H_{11}O_5N$. Aus der S. mittel methylalkoh. H_2SO_4. Blättchen, F. 88,5°. — *α-4-Carboxymethyl-2-nitrophenyl-α,β propandion-α-phenylhydrazon*, $C_6H_3(NO_2)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. Au dem Keton in Methylalkohol mittels einer mit Na-Acetat versetzten Lsg. von Phenyl diazoniumchlorid bei 0°. Orangefarbene Nadeln aus Methylalkohol; zers. sich be 185°. — *4-Cyan-2-nitrodiphenylamin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. Aus 3-Nitro-4-brom benzonitril, Anilin und krystallisiertem Na-Acetat auf dem Wasserbade. Rote Nadeln aus A., F. 126°. — *4-Cyan-2-aminodiphenylamin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CN$ Beim Erwärmen von Cyannitrodiphenylamin mit Sn, A. u. rauchender HCl. Wird durch Krystallisation aus Benzol oder Vakuumdestillation gereinigt. F. 154°. — *2-Methyl-1-phenyl-5-cyanbenzimidazol* (I.). Beim Kochen des Cyanaminodiphenyl amins mit Na-Acetat und Essigsäureanhydrid. Nadeln aus verd. A., F. 179°. — *1-Phenyl-5-cyanaziminobenzol* (II.). Aus dem Cyanaminodiphenylamin in wss.-alkol. HCl mittels $NaNO_2$. Nadeln aus A., die sich an der Luft röten; farblose, luft beständige Krystalle durch Vakuumdestillation; F. 186°. — *3-Nitro-4-piperidino benzonitril*, $C_6H_3(NO_2)(CN) \cdot NC_5H_{10}$. Beim Kochen von Nitrobrombenzonitril in A. mit Piperidin und Na-Acetat. Orangefarbene Nadeln aus A., F. 110—111°. — *3-Nitro-*

4-piperidinobenzoesäure, $C_{12}H_{14}O_4N_2$. Beim Kochen des Nitrils mit Eg., W. und konz. H_2SO_4. Gelbe Nadeln aus A., F. 202—203° (Zers.). — *3-Amino-4-piperidino-6-chlorbenzonitril*, $C_6H_2Cl(NH_2)(CN)\cdot NC_5H_{10}$. Aus dem Nitropiperidinobenzonitril mittels Sn und HCl. Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 78—79°; ll. — *3-Amino-4-piperidinobenzonitril*, $C_{12}H_{15}N_3$. Aus Nitropiperidinobenzonitril mittels $SnCl_2$ in rauchender HCl unter Wasserkühlung. Krystalle, F. 68—69°. — *3-Nitro-4-aminobenzonitril*, $C_6H_3(NO_2)(NH_2)\cdot CN$. Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-aminobenzonitril mit alkoh. NH_3 im Rohr auf 100°. Gelbe Nadeln, F. 159—160°; ll. in h. W. und A., weniger l. in Aceton oder Bzl. — *3-Nitro-4-aminobenzoesäure*. Aus dem Nitril durch sd. Eg.-H_2SO_4. — *Methylester*, $C_8H_8O_4N_2$. Gelbe Krystalle (aus Aceton und W.), F. 199,5—200°. — *3,4-Diaminobenzonitril*, $C_6H_3(NH_2)\cdot CN$. Aus dem Nitroaminobenzonitril mittels $SnCl_2$ in rauchender HCl, F. 145—146°. — *α,β-Diphenyl-m-cyanchinoxalin* (III.). Aus 3,4-Diaminobenzonitril und Benzil in sd. A. Gelbliche Krystalle aus A. und Chlf.; F. 179—180°; wl. in A., ll. in Chlf. — *Verb.* $C_{36}H_{16}ON_8$. Aus 3-Nitro 4-brombenzonitril in A. mittels Phenylhydrazin und Na-Acetat auf dem Wasserbade. Farblose Nadeln aus A. oder Essigsäure, F. 168 bis 169°. In dieser Verb. könnte das Disazoderivat des 3,3′-Dicyanazoxybenzols (IV.) vorliegen; gegen diese Auffassung spricht aber ihre Farblosigkeit. — *4,4′-Dicyan-2,2′-dinitrodiphenyldisulfid*, $[C_6H_3(NO_2)(CN)\cdot S—]_2$. Aus Nitrobrombenzonitril mittels h. alkoh. K-Xanthogenatlsg. Gelbes Krystallpulver; meist swl.

4-Methyl-3-nitro-6-brombenzonitril, $C_6H_2Br(NO_2)(CH_3)\cdot CN$. Man tauscht in dem Brom-p-toluidin die NH_2-Gruppe gegen CN aus und nitriert das 3-Brom-p-tolunitril in der gleichen Weise wie das p-Brombenzonitril. — *3-Methyl-4-nitro-6-cyanphenylmalonsäuredimethylester*, $C_6H_2(NO_2)(CH_3)(CN)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. Beim Erwärmen des Nitrils mit Na-Malonsäuredimethylester und Ä. Gelbliche Nadeln aus Methylalkohol; F. 91°. — *3-Nitro-4-bromacetophenon*, $C_6H_3Br(NO_2)\cdot CO\cdot CH_3$. Aus p-Bromacetophenon in konz. H_2SO_4 mittels HNO_3 (D. 1,52) in konz. H_2SO_4 bei —5°. Gelbliche Nadeln aus Methylalkohol; F. 116,5°. — *4-Acetyl-2-nitrophenylmalonsäuredimethylester*, $C_6H_3(NO_2)(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. Aus Nitrobromacetophenon und Natriummalonsäuredimethylester in sd. Ä. Bräunliche Rhomboeder aus Methylalkohol; F. 96°. — *4-Acetyl-2-nitrodiphenylamin*, $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot CH_3$. Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-bromacetophenon mit Anilin und wasserfreiem Na-Acetat auf 140°. Orangerote Blättchen aus A., F. 108—109°. — *4-Acetyl-2-aminodiphenylamin*, $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CO\cdot CH_3$. Aus der oben beschriebenen Nitroverb. mittels $SnCl_2$ in Eg. + HCl. Gelbliche Blättchen aus Essigester, F. 165 bis 166°. — *1-Phenyl-5-acetylaziminobenzol* (V.). Nadeln aus A. oder Essigsäure; F. 199—200°; läßt sich in kleinen Mengen unter vermindertem Druck (12 mm) unverändert destillieren; zers. sich beim Erhitzen über den F. unter gewöhnlichem Druck erheblich. — *Oxim*, $C_{14}H_{12}ON_2$. Aus dem Aziminoketon, salzsauren Hydroxylamin u. Na-Acetat in sd. A. Nadeln aus Aceton; F. 222°. — *Verb.* $C_{14}H_{11}ON_4Cl$. Aus dem Oxim mittels PCl_5. Weißes Krystallpulver aus Eg.; F. 265—267°. — *3-Nitro-4-piperidinoacetophenon*, $C_6H_3(NO_2)(CO\cdot CH_3)\cdot NC_5H_{10}$. Aus dem Nitrobromacetophenon und Piperidin in A. auf dem Wasserbade. Orangerote Krystalle aus verd. A., F. 90,5—91,5°. — *Oxim*, $C_{13}H_{17}O_3N_3$. Nadeln aus verd. A.; F. 122—123°. — *Phenylhydrazon des 3-Nitro-4-bromacetophenons*, $C_{14}H_{12}O_2N_3Br$. Aus Nitrobromacetophenon und Phenylhydrazin. Rote Nadeln; F. 144—146°; zwl. in A. und Eg. — *4-Methyl-6-chloracetophenon*, $C_6H_3Cl(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. Aus m-Chlortoluol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2. Fl.; Kp_{17} 127°; gibt in alkal. Lsg. bei der Oxydation mit Permanganat Chlorterephthalsäure. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{12}ON_3Cl$. Blättchen aus Alkohol; zers. sich bei 192—194°. — *4-Methyl-3-nitro-6-chloracetophenon*, $C_6H_2Cl(NO_2)(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. Aus dem gechlorten Keton in konz. H_2SO_4 mittels HNO_3 (D. 1,52) in konz. H_2SO_4 bei —12°. Gelbliche Nadeln aus A.; F. 75—76°. —

Semicarbazon, $C_{10}H_{11}O_3N_4Cl$. Nadeln aus absol. A.; zers. sich bei 215—217°; wl. in sd. absol. A. — *Phenylhydrazon*. Rote Nadeln aus A.; F. 127—128°. — *3-Methyl-6-acetyl-4-nitrophenylmalonsäuredimethylester*, $C_6H_2(NO_2)(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Aus dem Nitrochlorketon und Na-Malonsäuredimethylester in sd. Ä. Gelblichweiße Blättchen aus A.; F. 65—66°. — *3-Methyl-6-acetyl-4-nitrodiphenylamin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Beim Kochen des Chlornitroketons mit Anilin und Na-Acetat. Dunkelgelbe Nadeln aus A.; F. 135,5—136°. — *3-Methyl-6-acetyl-4-aminodiphenylamin*, $C_{15}H_{16}ON_2$. Aus der eben beschriebenen Nitroverb. in alkoh. Suspension mittels Sn und HCl. Hellgelbe Blättchen aus Ä., F. 112°. — *Acetylverb.*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Aus dem Aminodiphenylamin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Gelbliche Nadeln aus Essigsäure; F. 79—80°. — *4-Methyl-3-nitro-6-piperidinoacetophenon*, $C_6H_2(NO_2)(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot NC_5H_{10}$. Beim Erwärmen des Chlornitroketons in A. mit Piperidin. Orangerote Prismen aus A.; F. 85°. — *3-Nitro-4-brombenzophenon*. F. 124°. — *4-Benzoyl-2-nitrophenylmalonsäuredimethylester*. Aus Nitrobrombenzophenon und Na-Malonsäuredimethylester in sd. Ä. Zähfl. dunkelbraunes Öl. — *2-Nitro-4-benzoylphenylessigsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Beim Kochen des Malonesterderivates mit Eg. + H_2SO_4. Gelblichweiße Blättchen aus A.; F. 142°. — Das 3-Nitro-6-brombenzophenon setzt sich mit Na-Malonsäuredimethylester in sd. Ä. nicht um. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2222—43. 21/10. [11/8.] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

A. V. Blom, *Zur Kenntnis der Hydrazone des Biphenylenhydrazins*. Zur Isolierung von Zuckerarten und anderen Aldehyden und Ketonen hat bisher das as. Diphenylhydrazin eine gewisse Rolle gespielt. Vf. hat nun gefunden, daß das *Biphenylenhydrazin* im allgemeinen höher schm. Hydrazone gibt als das Diphenylhydrazin. Die Kondensationsprodd. sind zum Teil swl. und zeigen ein großes Krystallisationsvermögen. Außerdem läßt sich das Biphenylenhydrazin leichter ganz rein gewinnen, als das Diphenylhydrazin. Es wird durch Nitrosierung und Reduktion von Carbazol gewonnen. Vf. hat gefunden, daß sich auch Kernsubstitutionsprodd. des Carbazols in Hydrazine überführen lassen, die gut krystallisierende Hydrazone liefern. Da die Unters. vorläufig nicht abgeschlossen werden kann, beschreibt Vf. zunächst einige einfachere Hydrazone.

N-Nitrosocarbazol. Aus Carbazol mit salpetriger S. Gelbe Nadeln aus A. oder Ä., F. 82°, ll. in Chlf. und in w. A. oder Ä., wl. in Lg. Tiefgrün l. in konz. H_2SO_4, bei Zusatz von HNO_3 blau. Die gelbe Lsg. in A. wird auf Zusatz von alkoh. KOH blaßrosa. — *Biphenylenhydrazin*. Aus vorstehender Verb. durch Reduktion. F. 151°. Farblos l. in konz. H_2SO_4, bei Zusatz von HNO_3 hellgrün. — *Acetylbiphenylenhydrazin*, $C_{17}H_{12}ON_2 = (C_6H_4)_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Biphenylenhydrazin und Essigsäureanhydrid mit etwas konz. H_2SO_4 in sd. Eg. Farblose Nadeln aus A., F. 247°. Gelb l. in konz. H_2SO_4, bei Zusatz von $FeCl_3$ oder Bichromat grün. — *o-Nitrobenzalbiphenylenhydrazon*, $C_{19}H_{13}O_2N_3 = (C_6H_4)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus o-Nitrobenzaldehyd und Biphenylhydrazin in h. A. mit wenig Eg. Rotgelbe Nadeln aus Essigester, F. 149°, wl. in h. A. Orangerot l. in konz. H_2SO_4, beim Erwärmen Entfärbung, bei Zusatz von HNO_3 wird die Lsg. über Grün allmählich strohgelb. Die Lsg. in H_2SO_4 gibt beim Unterschichten mit $FeCl_3$-Lsg. eine grüne Zone. — *o-Oxybenzalbiphenylenhydrazon*, $C_{19}H_{14}ON_2$. Aus Salicylaldehyd und Biphenylenhydrazin in sd. A. Farblose Nadeln aus A., F. 147°, ll. in h. Toluol, Aceton u. Essigester, zwl. in A. Die Lsgg. sind gelb. Goldgelb l. in konz. H_2SO_4, bei Zusatz von HNO_3 unverändert. — *o-Methoxybenzalbiphenylenhydrazon*, $C_{20}H_{16}O_2N_2$. Analog aus o-Methoxybenzaldehyd. Farblose Nädelchen aus Eg., F. 147—148°. Gelb l. in h. Eg., Aceton u. Essigester, swl. in A. u. Lg. Goldgelb l. in konz. H_2SO_4,

bei Zusatz von HNO_3 heller, bei Zusatz von Bichromat grün. — *m-Oxybenzalbiphenylenhydrazon*, $C_{19}H_{14}ON_2$. Aus m-Oxybenzaldehyd und Biphenylenhydrazin in w. A. mit etwas H_2SO_4. Hellgraue Nadeln aus verd. A., F. 153—154° nach vorherigem Sintern. Färbt sich an der Luft dunkler. Orangegelb l. in konz. H_2SO_4, durch Zusatz von HNO_3 kaum verändert, ll. in A., Bzl., Essigester, wl. in Lg. — *p-Oxybenzalbiphenylenhydrazon*, $C_{19}H_{14}ON_2$. Aus p-Oxybenzaldehyd u. Biphenylenhydrazin in w. A. mit etwas Eg. Hellgraue Nadeln aus A. oder Chlf., F. 189°, sll. in Essigester und Aceton, ll. in h. A., swl. in Lg. Die goldgelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird auf Zusatz von Bichromat oder $FeCl_3$ grün, mit einer Spur HNO_2 vorübergehend violett. — *p-Oxy-m-methoxybenzalbiphenylenhydrazon*, $C_{20}H_{16}O_2N_2$. Aus Vanillin und Biphenylenhydrazin in h. A. mit etwas konz. H_2SO_4. Farblose Nädelchen aus A., F. 129°, sll. in Essigester, Ä., Aceton, Chlf. und Toluol, ll. in h. A., swl. in Lg. Die goldgelbe Lsg. in H_2SO_4 wird auf Zusatz von HNO_3 dunkelgrün. — *Cinnamalbiphenylenhydrazon*, $C_{21}H_{16}N_2$. Aus Zimtaldehyd u. Biphenylenhydrazin in h. A. Gelbe Nädelchen aus Eg., F. 131°. Gelbbraune Prismen aus Toluol + Lg., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln außer A. und Lg. Die goldgelbe Lsg. in H_2SO_4 wird bei Zusatz von HNO_3 fahl gelbbraun. — *Acetophenonbiphenylenhydrazon*, $C_{20}H_{16}N_2$. Aus Acetophenon u. Biphenylenhydrazin in w. Eg. Gelbe Kryställchen aus A., F. 132°, ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln außer Lg. Die goldgelbe Lsg. in H_2SO_4 wird bei Zusatz von HNO_3 erst farblos, dann rot. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **94**. 77—84. 26/9.) POSNER.

M. M. Richter, *Über die aromatischen Ester der Schwefligsäure.* Durch *Einw. von Thionylchlorid auf Phenole in Pyridin* entstehen in einfacher Weise in quantitativer Ausbeute die *aromatischen Ester der Schwefligsäure*:

$$2\,C_6H_5\cdot OH + SOCl_2 + 2\,C_5H_5N = (C_6H_5\cdot O)_2\cdot SO + 2\,C_5H_5N,\,HCl.$$

Die Rk. scheint eine allgemeine zu sein. Die Anfangsglieder, das *Diphenylsulfit* und die *Ditolylsulfite* sind gegen W. und wss. Alkalien recht beständig, während die Homologen, besonders nach Einführung negativer Gruppen durch die genannten Reagenzien leicht zersetzt werden.

Diphenylsulfit, $OS(O\cdot C_6H_5)_2$; B. durch langsames Zutropfen einer CS_2-Lsg. von *Thionylchlorid* zu einem Gemisch von *Phenol*, *Pyridin* und CS_2, ohne Kühlung anzuwenden; ein Überschuß von Pyridin ist zu vermeiden. Nach Absaugen vom ausgefallenen Pyridinchlorhydrat und Entfernung des CS_2 im mäßigen Vakuum bei Tagestemp. wird die die restierende Fl. in einem Saugkolben unter Erwärmung in einem 30° warmen Wasserbade 2 Stdn. unter öfterem Bewegen bei 12—15 mm im Vakuum behandelt. Das Diphenylsulfit sd. bei der Vakuumdest. im H-Strom bei 185° (korr.) unter 15 mm, wobei geringe Zers. stattfindet; es ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende und schwach nach Schwefligsäure riechende Fl.; schwerer als W.; gegen W., Ammoniak und 10%ige Alkalien außerordentlich beständig; wird durch alkoh. Kali oder bei anhaltendem Schütteln mit hochprozentiger wss. Kalilauge vollständig verseift.

2,2'-Ditolylsulfit, $OS(O\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$, B. aus *o-Kresol*, *Pyridin u. Thionylchlorid* in CS_2; gelblich gefärbte, lichtbrechende u. schwach nach Schwefligsäure riechende Fl., $Kp._{13}$ 192° (korr.) unter geringer Zers.; sehr beständig gegen W. und Alkalien. — *3,3'-Ditolylsulfit* [$Kp._{12}$ 195—196° (korr.)] und *4,4'-Ditolylsulfit* [$Kp._{12}$ 199° (korr.) unter geringer Zers.), die analog dargestellt werden, sind ebenfalls lichtbrechende, schwach nach Schwefligsäure riechende Fl., die sehr beständig gegen W. u. Alkalien sind. — *Dibenzylsulfit*, $OS(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$; lichtbrechende Fl.; $Kp._{15}$ 193—199° unter starker Zers. — *Dithymylsulfit*, $OS[O\cdot C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)]_2$, B. aus *Thymol*, *Pyridin*

und *Thionylchlorid* in CS_2; lichtbrechende, ölige Fl., die bei 0° honigartige Beschaffenheit annimmt; sehr beständig gegen W. und Alkalien.

1,1'-Dinaphthylsulfit, $OS(O \cdot C_{10}H_7)_2$; B. durch Zugabe einer äth. Lsg. von *Thionylchlorid* zu einer äth. Lsg. von *α-Naphthol* und *Pyridin*; undeutliche, weiße Krystalle vom F. 92—93° aus 60° w., absol. A.; unl. in W., wl. in k. A.; l. in Ä. u. w. A., ll. in Bzl.; sehr beständig gegen W. u. Alkalien; wird durch alkoh. Ammoniak sofort in α-Naphthol und schwefligsaures Ammonium gespalten; färbt sich bei 6 Monate langem Aufbewahren im Glasgefäß braunschwarz (wahrscheinlich durch den Alkaligehalt des Glases). — *2,2'-Dinaphthylsulfit*, $OS(O \cdot C_{10}H_7)_2$; makrokrystallinisches, perlmutterglänzendes, weißes Pulver vom F. 79° aus 60° w., abs. A.; wl. in k. A., ll. in Bzl., Chlf., Ä. u. w. A.; im Gegensatz zum α-Sulfit recht empfindlich gegen W.; färbt sich ebenfalls nach einiger Zeit in verschlossenem Glas unter Abgabe von Schwefligsäure schwarz.

[4,4'-Dichlordiphenyl]-sulfit, $OS(O \cdot C_6H_4 \cdot Cl)_2$; B. aus *4-Chlorphenol*, *Pyridin* u. *Thionylchlorid* in Bzl.; gelbliche, lichtbrechende Fl., die nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt; $Kp._{12}$ 213—214°; spaltet mit W. sofort 4-Chlorphenol ab. — *[2,4,6,2',4',6'-Hexachlordiphenyl]-sulfit*, $OS(O \cdot C_6H_2 \cdot Cl_3)_2$; B. aus *2,4,6-Trichlorphenol*, *Pyridin* und *Thionylchlorid* in Bzl.; Krystalle aus Bzl., die bei 87—88° zu einem lichtbrechenden Öl schm. — *[2,4,6,2',4',6'-Hexabromdiphenyl] sulfit*, $OS(O \cdot C_6H_2Br_3)_2$; B. aus *2,4,6-Tribromphenol*, *Pyridin* und *Thionylchlorid* in Bzl.; seidige Nädelchen aus einer w. Mischung von wenig CS_2 und viel Lg.; F. 130° unter Zers.; unl. in A., Ä. u. Lg.; ll. in Bzl., CS_2 u. Chlf.; im Gegensatz zum Hexachlorderivat noch sehr beständig; wird durch w. A. zersetzt; zersetzt sich bei längerer Aufbewahrung. — Das *Sulfit aus 4-Nitrophenol*, F. 86—87°, das in Bzl. dargestellt wurde, ist infolge seines stark negativen Charakters außerordentlich unbeständig; die Sulfite aus Resorcin, Hydrochinon, Salicylsäure und Salicylsäurephenylester bilden zähflüssige oder wachsartige Substanzen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2339—45. 21/10. [25/9.] Karlsruhe i. B., Privatlab.) FÖRSTER.

Hilton Ira Jones und Alfred N. Cook, *Über die Mononitrophenyläther. Kaliumphenolat* wird durch Eingießen von 35 g gereinigtem u. geschmolzenem KOH in 50 g geschmolzenes Phenol durch Reiben u. Erwärmen erhalten. Das fertige Produkt wird heiß gepulvert. Diese Methode kann mit Ausnahme von Nitrophenolen zur Herst. von Phenolaten Verwendung finden. — *o-Nitrophenyläther.* 13,2 g K-Phenolat werden mit 20,2 g gepulvertem o-Bromnitrobenzol gemischt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Vakuumdest. des Reaktionsgemisches erhält man den Äther. $Kp._{45}$ 195—197°. Unter geringer Zers., bei höherem Vakuum tritt keine Zers. ein. Die Verb. besitzt einen charakteristischen, angenehmen, ätherischen Geruch. Sll. in A., Ae., Bzl., Xylol, Toluol, CS_2 u. CCl_4. Wl. in Lg.

o-Nitrophenyläther		In 100 ccm W. lösen sich bei 20°
Ba-Sulfonat . .	dünne, glänzende Krystalle	0,51 g
Sr-Sulfonat . . .	bröcklige Warzen	2,46 g
Ca-Sulfonat . .	glänzende Schuppen	10,578 g
Na-Sulfonat . .	glänzende, weiße Körnchen	9,872 g
K-Sulfonat . . .	dünne Platten	4,02 g
Cu-Sulfonat . .	warzige M. dünner Schuppen	44,48 g
Cd-Sulfonat . .	große, dünne, glänzende Platten	3,64 g
Ag-Sulfonat . .	dünne Platten, die sehr lichtempfindlich sind	1,44 g
Pb-Sulfonat . .	harte, braune Warzen	8,2 g

Alle Krystalle sind radial angeordnet.

u. in W. $D.^{21,5}$ 1,2539. Oberflächenspannung verglichen mit W. 0,6225, absolut 44,882. Viscosität bei 25° verglichen mit W. 13,17, absolut 6,664. $n_D^{20} = 1,575$. Die frisch goldgelb gefärbte Verb. dunkelt schnell nach. — Die freie *Sulfosäure des o-Nitrophenoläthers*, $NO_2C_6H_4OC_6H_4SO_3H$. B. aus dem Cadmiumsulfonat durch Ausfällen mit H_2S in h. wss. Lsg. Durch Einengen resultieren glänzende weiße Flöckchen, die radial angeordnet sind, durch Einw. von Feuchtigkeit u. Licht treten Veränderungen ein. F. 90° (unter Zers.). — Die *Sulfosäuresalze* werden erhalten durch Einw. von Metallsulfaten auf das Bariumsulfonat oder durch Sulfonieren des Äthers mit 3 Vol. konz. H_2SO_4. Die wss. Lsg. der Sulfosäure wird mit Metallcarbonaten neutralisiert. Es sind die in der obigen Tabelle angeführten Resultate erhalten worden.

Daa Ba-Salz enthält $^1/_2$ Mol. u. das Cu-Salz 2 Mol. Krystallwasser. Die Salze dunkeln im Lichte nach. — *o-Nitrophenyläthersulfonylchlorid.* 2 g o-Nitrophenyläthernatriumsulfonat werden gepulvert, mit 4 g gepulvertem PCl_5 vermischt und wenige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Zers. mit Eiswasser resultiert das Sulfonylchlorid in Form runder Körner, die in W. unl. sind, l. in h. A., woraus schöne, nadelförmige, kleine Krystalle gebildet werden. — *o-Aminophenylätherhydrochlorid.* Die Reduktion wird am besten nach Ullmann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 1878) mittels der Zinnchlorürmethode bewirkt. Große Schuppen vom F. 154°, die leicht oxydiert werden, die freie Base gibt aus Xylol Krystalle vom F. 43—45° (unter Zers.). — Die *unsulfonierten Diazofarbstoffe.* Die Diazotierung des o-Aminophenylätherhydrochlorids wird bei 5° mit $NaNO_2$ ausgeführt. Die Diazoniumsalze krystallisieren meist in runden, krystallinischen Ballen von rotbrauner Farbe. Die Farbstoffe werden erhalten durch Kondensation des Diazoniumsalzes mit der zu kuppelnden Substanz in alkohol. Lsg. durch Erwärmen. Es sind ferner die o-Aminophenylätherfarbstoffe der sulfonierten Reihe hergestellt. *o-Phenylendiamin* gibt mit diazotiertem o-Aminophenylätherhydrochlorid einen schönen, bismarckbraunähnlichen Farbstoff, mit dem K-Sulfonat des diazotierten o-Aminophenylätherhydrochlorid ein leuchtendes Tangobraun. *o-Nitranilin* gibt eine starke citronengelbe Schattierung, bezw. einen intensiv orangegelben Farbstoff. *Dimethylanilinhydrochlorid* ergibt ein intensiv glänzendes Gelb, bezw. neutral oder alkalisch ein intensives u. beständiges bläuliches Purpur. *α-Naphtholdisulfosäure* in ersterem Falle ein Tangorot, *γ-Amidonaphtholsulfosäure* im zweiten Falle eine schwache Rosenschattierung. Mit *Resorcin* resultiert ein Tangogelb, bezw. ein sehr reines Gelb. Weitere Farbstoffe sind erhalten mit o-Phenylendiamin, Benzidin, o-Toluylendiamin, β-Naphthylamin-γ-disulfosäure, α-Naphthylaminhydrochlorid, α- u. β-Naphthol, Hydrochinon, p-Amidophenol, Phenol, Pyrocatechin u. Salicylsäure. Die erhaltenen Farbstoffe sind licht- u. waschecht. Die Farbennuancen der erhaltenen Farbstoffe sind in einer Tabelle zusammengestellt unter Benutzung der Bezeichnungen der Milton Bradley Color Standard, sowie Millekans „Identification of Pure Organic Compounds". In bezug auf die Einzelheiten der Tabelle ist auf das Original zu verweisen.

p-Nitrophenyläther. Häussermann u. Teichmann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 1446) erhielten den Äther durch Einw. von p-Chlornitrobenzol auf K-Phenolat in Phenol vom F. 62°. Mailhe u. Murat (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1715; C. **1912**. I. 1451) geben 56° an. Vff. erhielten die Verb. ohne Phenolzusatz vom F. 65°. Bei der Rk. sublimiert ein großer Teil unter B. weißer, glänzender Nadeln vom F. 123,5°. $Kp._{45}$ 209°, dann aus A., F. 118°, Kp. unter gewöhnlichem Druck 320° (sehr geringe Zers.). Unl. in W., wl. in Lg., ll. in Ae., A., Chlf., Bzl., Aceton u. anderen organischen Lösungsmitteln. Das durch Sublimation erhaltene Prod. stellt den reinen p-Nitrophenyläther dar. — *p-Nitrophenyläthersulfosäure.* B. durch Sulfonieren von 10 g p-Nitrophenyläther mit 40 g rauchender H_2SO_4 auf dem

Wasserbade. Durch Eingießen in W. u. Umkrystallisation aus h. W. F. 132°, nicht hygroskopisch. — *Sulfosäuresalze.* Die p-Salze resultieren in h. W. durch Einw. von Metallcarbonaten auf die h. wss. Lsg. der Sulfosäure oder durch Einw. von Metallsalzen auf das Ba-Salz der Sulfosäure. Die Salze geben schöne, gegen Licht u. Feuchtigkeit beständige Krystalle. Es sind erhalten:

p-Nitrophenyläther		In 200 ccm W. lösen sich bei 20°
Ba-Sulfonat . .	kleine, glänzende, weiße Flocken	0,25 g
Sr-Sulfonat. . .	weiße Schuppen	1,312 g
Ca-Sulfonat . .	sehr feine, radial angeordnete Flocken	3,280 g
Na-Sulfonat . .	bräunliche, glänzende Schuppen	6,694 g
K-Sulfonat . . .	große Warzen radial angeordneter Platten	1,902 g
Cu-Sulfonat . .	konzentrische, bläuliche Klümpchen	10,42 g
Cd-Sulfonat . .	durchscheinende, radial angeordnete Platten	1,713 g
Ag-Sulfonat . .	dünne, weiße Flocken (lichtempfindlich)	1,221 g
Pb-Sulfonat . .	bräunliche Klümpchen	6,29 g

p-Aminophenylätherhydrochlorid. B. durch Reduktion mit Zinn + HCl in A. Dünne, unregelmäßig geformte Platten von glänzender Weiße, völlig stabil. F. 122°. Die freie Base hat den F. 95° (aus A.). Häussermann u. Teichmann (l. c.) geben 84° an, Nollau u. Daniels (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1885; C. **1915**. I. 665) 33—34°. Das *Chlorplatinat* stellt lange, rötlichbraune Nadeln dar. — Die *p-Aminophenylätherfarbstoffe.* Durch Diazotieren u. Kuppeln mit verschiedenen Reagenzien sind die gleichen 18 Farbstoffe erhalten wie mit der o-Verb. Die sulfonierten Farbstoffe sind aus p-Nitrophenylätherkaliumsulfonat analog der o-Reihe erhalten. Mit γ-Naphthylamin-γ-disulfosäure u. p-Aminophenylätherhydrochlorid resultiert ein glänzender Tango. Aus dem K-Sulfonat des diazotierten p-Aminophenylätherhydrochlorids resultiert mit m-Phenylendiamin ein weiches Dunkelbraun, mit o-Toluylendiamin ein glänzendes, bläuliches Violett, mit α-Naphthylaminhydrochlorid ein Tangobraun, mit Phenol u. Pyrocatechin Farbstoffe von heller Cremefarbe. Die Einzelheiten sind aus den dem Original beigefügten Tabellen ersichtlich. Die Wrkgg. der Stellungen der Substituenten auf die Eigenschaften der Verbb., sowie die Farben der erhaltenen 72 Farbstoffe sind eingehend untersucht u. festgestellt, daß o-Nitrophenoläther u. alle seine Verbb. löslicher sind als die entsprechenden p-Verbb. u. nicht so gut krystallisieren, ferner weniger stabil sind. o-Nitrophenyläther wird leichter sulfoniert, schwerer reduziert als die p-Verbb. Die Diazotierung der o-Aminoverb. verläuft leichter als bei der p-Verb. Die o-Aminophenylätherfarbstoffe sind meist rot u. braun, obgleich auch wenige purpurfarbene u. gelbe Farbstoffe erhalten sind. Die o-Farbstoffe sind glänzender als die p-Farbstoffe, die sulfonierten Farbstoffe sind löslicher u. weniger glänzend als die unsulfonierten. Zum Schluß ist die gesamte Literatur über die Phenyläther zusammengestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1534—50. August [25/4.] Mitchell, Univ. of South-Dakota, Dept. of Chem.) Steinhorst.

George Senter und **Stanley Horwood Tucker**, *Untersuchungen über die Waldensche Umkehrung.* Teil III. *Kinetik und Dissoziationskonstante der Phenylbromessigsäure.* (Teil II: Journ. Chem. Soc. London **107**. 908; C. **1915**. II. 600.) Die Unters. der *Phenylbromessigsäure* ergibt ein analoges Resultat wie die der Phenylchloressigsäure, da die Ersetzung des Br im Na-Salz in wss. und alkal. Lsg. wie in der S. in W. durch die Einw. von W. auf das $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2'$-Ion erfolgt. In beiden Fällen müßte also dieselbe Mandelsäure erhalten werden, was sich jedoch der experimentellen Nachprüfung entzieht, da bei der Rk. vollständige Racemi-

sierung (Mc Kenzie, Walker, Journ. Chem. Soc. London **107**. 1685; C. **1916**. I. 361) eintritt. In Ggw. von HBr kommt aber die Einw. von W. auf die nicht-ionisierte S. zur Geltung, so daß es möglich ist, daß unter dieser Bedingung eine andere Milchsäure entsteht. Dann würde nur ein Unterschied im Lösungsmittel eine Waldensche Umkehrung veranlassen. Auch diese Frage konnte wegen der geringen Löslichkeit der S. nicht weiter untersucht werden. Die Dissoziationskonstante der Phenylbromessigsäure wurde zu $K.^{25}$ 0,0035 gefunden; eine neue Best. ergab für *Phenylchloressigsäure* $K.^{25}$ 0,0044. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 690—97. Juli. [14/6.] London. Birkbeck College. Chem. Abt.) Franz.

G. A. Barbieri, *„Innere Salze" des sechswertigen Osmiums, des Kobalts und des Nickels mit Salicylsäure.* Die Konstitution der früher (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma **24**. I. 605; C. **1915**. I. 733) vom Vf. untersuchten „inneren Salze" verschiedener Metalle mit Weinsäure u. mit Salicylsäure wurde entsprechend der

Formel I. dargestellt. Dieser Formel entsprechen auch die jetzt beschriebenen komplexen Salicylate des Osmyls (II.), des Kobalts und des Nickels (I., Me = Co oder Ni, R = K, Na etc.).

Salze der *Salicylsäure:* Osmylsalicylate, $OsO_2(OC_6H_4 \cdot COOK)_2$. Aus Kaliumsalicylat, Kaliumosmiat und Salicylsäure in W. Rotbraune Nadeln. Liefert mit KOH Kaliumosmiat, l. in W. ohne Zers. Liefert mit Ammonium-, Rubidium- oder Caesiumsalzen die entsprechenden Osmylsalicylate. — $OsO_2(OC_6H_4 \cdot COONH_4)_2$. Aus Natriumosmiat, Natriumsalicyat, Salicylsäure und Ammoniumchlorid. Ähnelt dem K-Salz, ist aber viel leichter l. in A. — $OsO_2(OC_6H_4 \cdot COORb)_2$. Rotbraune Nadeln. — $OsO_2(OC_6H_4 \cdot COOCs)_2$. Rotbraune Nadeln. — Niccolosalicylate, $Ni(OC_6H_4 \cdot COOK)_2 + 4H_2O$. Aus Kaliumsalicylat u. Nickelacetat. Blaugrünes Pulver oder Blättchen, swl. in W. Die wss. Lsg. zers. sich. — Cobaltosalicylate, $Co(OC_6H_4 \cdot COOK)_2 + 4H_2O$. Aus Kaliumsalicylat u. Cobaltoacetat. Rosafarbige Blättchen, swl. in W. Die wss. Lsg. zers. sich. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. II. 74—80. Ferrara. Lab. f. allgem. Chemie d. Univ.) Posner.

Dorothy A. Hahn, *Die Reaktionen einiger Carboxylderivate auf Trimethylen.* Die vorliegende Arbeit ist zur Unters. der Prodd. angestellt, die durch HBr-Abspaltung aus Bromsubstitutionsprodd. der Ester der Anisoylphenyläthylmalonsäure entstehen. Die Ester werden erhalten durch Kondensation der entsprechenden Malonsäureester mit Phenylanisylpropenon. Beim Behandeln von *Dimethyl-β-anisoyl-α-phenyläthylmalonat* mit 1 Mol. Brom in Chlf. wird HBr gemäß dem Br-Zusatz abgespalten. Aus dem nach dem Abdestillieren des Chlf. erhaltenen öligen Rückstande konnten keine festen Verbb. isoliert werden. Durch Behandlung mit Kaliummethylat, alkoh. KOH und Mg-Methylat ist eine Reihe isomerer Prodd. von den FF. 86, 82 und 112° isoliert. — *Dimethylester der 1-Phenyl-2-anisoyltrimethylendicarbonsäure-(3,3)*, $C_{21}H_{20}O_6$ = (I.). Zur B. werden 100 g Dimethyl-β-anisoyl-α-phenyläthylmalonat in Chlf. mit 45 g Br behandelt. Nach dem Abdestillieren des Chlf. versetzt man heiß allmählich mit Mg-Methylat, aus 8 g Mg und 200 ccm Methylalkohol, unter tüchtigem Schütteln. F. der erhaltenen Krystalle aus Äther 86°. Sll. in Ä., Aceton und h. A., wl. in k. A. und Lg. Permanganat wird nicht reduziert. — *Methylkalium-1-phenyl-2-anisoyltrimethylendicarbonat-(3,3)*, $C_{20}H_{17}O_6K$. B. durch Zusatz eines Äquivalents KOH zu einer Lsg. des vorstehenden Esters im fünffachen Gewicht Methylalkohol. Durch Eingießen in verd. Methylalkohol u. Stehen in Eis wird die Rk. beendet, falls keine Krystalle gebildet sind,

wird eingeengt und mit Ä. versetzt. Ll. in W. und A., unl. in Ä., aus A.-Ä. glänzende Platten vom F. 152°. — Über 170° erhitzt, tritt B. der *Methyl-1-phenyl-2-anisoyltrimethylendicarbonsäure*, $C_{20}H_{18}O_6$ = (II.), ein. B. auch durch Versetzen der methylalkoh. Lsg. der vorstehenden Kaliumverb. mit HCl. Aus Chlf. + Lg. Große, weiße Prismen, F. 162°, bei 200° tritt unter CO_2-Abspaltung Zers. ein. Die S. ist ll. in Chlf., Essigäther u. Aceton, l. in Ä., unl. in Lg. — *Dikalium-1-phenyl-2-anisoyltrimethylendicarbonat-(3,3)*, $C_{19}H_{14}O_6K_2$. B. durch Zusatz von konz. KOH zur alkoh. Lsg. des Esters vom F. 86°. Weiße, glänzende Platten. Sll. in W., wl. in A., fast unl. in Aceton. — *1-Phenyl-2-anisoyltrimethylendicarbonsäure-(3,3)*, $C_{19}H_{16}O_6$ = (III.). B. aus dem vorstehenden Salz, sowie durch Hydrolyse des Esters vom F. 86°, sowie der Estersäure vom F. 162° mit KOH und Ansäuern. Die gleiche Verb. resultiert auch durch Hydrolyse der dem Ester vom F. 86° isomeren Ester, sowie durch Hydrolyse der entsprechenden Äthylester. Aus Eg. oder Essigätherlsg., F. 192°, bei 200° tritt CO_2-Abspaltung ein. Wl. in W. und Ä., unl. in Chlf. und Lg. Mit Methylalkohol + HCl wird der Ester vom F. 86° gebildet. — *Äthylkalium-1-phenyl-2-anisoyltrimethylendicarbonat*, $C_{21}H_{19}O_6K$ = (IV.). B. durch Behandeln von Diäthyl-(β-brom-β-anisoyl-α-phenyläthyl)-malonat (vgl. Amer. Chem. Journ. **49**. 178; C. **1913**. I. 1684). Große farblose, hexagonale Prismen. Sll. in W. und A. — *Äthyl-1-phenyl-2-anisoyltrimethylendicarbonsäure-(3,3)*, $C_{21}H_{20}O_6$. B. aus vorstehendem Salz. Aus Ä.-Lg. große farblose, hexagonale Prismen. Sll. in Chlf., l. in Ä., unl. in Lg., hydrolysiert wird 1-Phenyl-2-anisoyltrimethylendicarbonsäure-(3,3) vom F. 192° gebildet.

I. $C_6H_5CH{-}CHCOC_6H_4OCH_3$ mit $C(CO_2CH_3)_2$

II. $C_6H_5CH{-}CHCOC_6H_4OCH_3$ mit $C(CO_2CH_3)(CO_2H)$

III. $C_6H_5CH{-}CHCOC_6H_4OCH_3$ mit $C(CO_2H)_2$

V. $C_6H_5COC_6H_4OCH_3$, H, $C{=}C$, $CH(CO_2CH_3)_2$ — F. 82°

und

VI. H, $COC_6H_4OCH_3$, $C{=}C$, C_6H_5, $CH(CO_2CH_3)_2$ — F. 112°

IV. $C_6H_5CH{-}CHCOC_6H_4OCH_3$ mit $C(CO_2K)(CO_2C_2H_5)$

VII. $C_6H_5CH{=}C\cdot CH{=}C\cdot C_6H_4OCH_3$ mit $CO{-}{-}O$

VIII. $C_6H_5CH{-}CHCOC_6H_4OCH_3$ mit $CHCO_2H$

Behandelt man den Ester vom F. 86° mit Alkoholaten, so resultiert ein Metallderivat, welches beim Ansäuern einen isomeren Ester vom F. 82° gibt, der bei weiterer gleicher Behandlung eine dritte Isomere vom F. 112° ergibt. *Methyl-β-benzal-β-anisoylmethylmalonat*, $C_{21}H_{20}O_6$ = (V. u. VI.). Die labile Form, F. 82°, wird mit wenigen Tropfen Alkalimethylat aus dem Ester vom F. 86° erhalten. Das gebildete Metallderivat bildet kleine, gelbe Nadeln. Durch Verwendung von Mg-Methylat wird die Ausbeute erhöht. Aus Ä. und A. umkrystallisierbar. Sll. in Ä. u. h. Methylalkohol, woraus lange, feine Nadeln gebildet werden, die feucht, weich und filzig sind, trocken eine harte M. Kaliumpermanganat wird in Aceton leicht reduziert. Das *Kaliumsalz*, $C_{21}H_{19}O_6K$, stellt orangefarbene, in A. mit roter Farbe l. Nadeln dar. Unl. in W. und Ä. Mit HCl in Ä resultiert der Ester vom F. 82°. Die stabile Form: *Methyl-β-benzal-β-anisoylmethylmalonat*, $C_{21}H_{20}O_6$, resultiert durch Belichten des niedrig schm. Esters in alkal. Lsg. in Ggw. von Jod. Sowie durch Behandeln der labilen Form mit Mg- oder Na-Äthylat und nachheriges Versetzen mit HCl u. Ä. Aus Chlf.-Ä. oder h. A. Große, gut ausgebildete Prismen vom F. 112°. Sll. in Chlf., l. in h. A., wl. in k. A., fast unl. in Ä. In Acetonlsg. wird Permanganat reduziert. Mit KOH in Methylalkohol resultiert das *Kaliumsalz*, $C_{21}H_{19}O_6K$. Lange, feine, gelbe Nadeln, die feucht, weich und filzig sind. Unl.

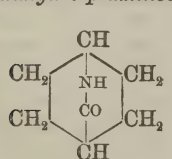
n W. und Ä., sll. in A. Gleich den Isomeren sehr unstabil in wss. Lsg. Mit HCl wird der Ester vom F. 112° zurückgebildet.

Durch Erhitzen der 1-Phenyl-2-anisoyltrimethylendicarbonsäure-(3,3) vom F. 192° auf 210° erhält man ein Gemisch verschiedener Körper, die durch fraktionierte Krystallisation aus Essigäther getrennt werden. Es sind isoliert ein gelbes und ein grünes *Lacton* von den FF. 173 u. 176°, sowie eine monobasische Säure vom F. 198° u. *β*-Anisoylpropionsäure. — *α-Benzal-γ-anisylcrotonlacton*, $C_{18}H_{14}O_3$ = (VII.). Die beiden Lactone (grün u. gelb) werden synthetisch erhalten analog der Methode, die BORSCHE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1112; C. **1914**. I. 1750) bei der Herst. von 1-Benzal-3-phenylcrotonlacton verwendet hat. 18,6 g Na-*β*-anisoylpropionat und 12 g Benzaldehyd werden mit 24 g Essigsäureanhydrid 24 Stdn. auf 110 bis 115° erwärmt. Das heiße Rk.-Gemisch wird in 200 ccm A. gegossen. Aus Essigäther grünes Lacton vom F. 168—170° durch Umkrystallisation aus Essigäther wird aus den Filtraten das gelbe Lacton erhalten. Aus den Mutterlaugen resultiert *α*-Benzal-*β*-anisoylpropionsäure und das Na-Salz. Beide Lactone schm. zu einer roten M. In Chlf. und Essigäther mit tiefroter Farbe l., in Aceton, A. u. Ä. mit schwach grüngelber Färbung l. Beim Umkrystallisieren der grünen Form geht ein Drittel der grünen Form in die gelbe Modifikation über. Aus allen Lösungsmitteln sind beide Lactone in Form langer, glänzender Platten erhalten. Die grüne Modifikation reduziert im Gegensatz zur gelben Form Permanganat. Durch Versetzen mit Alkali und Ansäuern der Lsg. resultiert *α-Phenylacylzimtsäure* vom F. 165° (vgl. BORSCHE, l. c.). — *α-Benzal-β-anisoylpropionsäure*, $C_{18}H_{16}O_4$ = $C_6H_5CH{=}C(COOH)\cdot CH_2COC_6H_4OCH_3$. Aus Chlf.-Lg. und dann aus Aceton lange, hexagonale Prismen. Wl. in W., die wss. Lsg. reduziert Permanganat. Löslich in Chlf., Essigäther, Aceton und Ä., fast unl. in Lg. Mit HCl in Methylalkohol resultiert das gelbe Crotonlacton vom F. 173°. — *β-Benzal-β-anisoylpropionsäure*, $C_{18}H_{16}O_4$ = $C_6H_5CH{=}C(CH_2COOH)\cdot COC_6H_4OCH_3$. B. dieser S. vom F. 124° neben einer isomeren S. vom F. 198°. Durch Erhitzen der bei 192° schm. 1-Phenyl-2-anisoyltrimethylendicarbonsäure-(3,3) auf Tempp. über 200°. Von den anderen Rk.-Prodd. in Form des Na-Salzes trennbar. Synthetisch resultiert die Säure auf folgendem Wege: Eine Lsg. von 1,47 g Na in 30 ccm absol. A. wird kalt Tropfen für Tropfen unter ständigem Schütteln in ein Gemisch von 15 g Äthyl-*β*-anisoylpropionat und Benzaldehyd. Durch Ansäuern nach längerem Stehen resultiert die S., die aus Chlf.-Lg. und Aceton lange, hexagonale Prismen vom F. 124° gibt. L. in Ä., Chlf., Essigäther und Aceton. Unl. in Lg., nur wl. in h. W. Die wss. Lsg. reduziert Permanganat. — *Natrium-β-benzal-β-anisoylpropionat*, $C_{18}H_{15}O_4Na$. Aus A. oder A.-Ä. weiche, weiße Nadeln, F. 212°. Sll. in W. u. in h. A., weniger in k. A., unl. in Ä. Permanganat wird reduziert; es werden Anis- u. Benzoesäure gebildet. — *1-Phenyl-2-anisoyltrimethylen-3-monocarbonsäure*, $C_{18}H_{16}O_4$ = (VIII.). B. in sehr kleinen Mengen neben *β*-Benzal-*β*-anisoylpropionsäure beim Erhitzen der dibasischen S. Auch erhalten in Form des Methylesters durch Erhitzen der Estersäure vom F. 162° auf ca. 200°. Aus Aceton Prismen vom F. 198°, swl. in Ä., Chlf., Essigäther u. Aceton, wl. in W. — Der *Methylester*, $C_{19}H_{18}O_4$, resultiert auch aus der Säure und Methylalkohol u. HCl. Aus Ä.-Lg., sowie Methylalkohol weiche, weiße, glänzende Nadeln, F. 121°. Sll. in Ä. u. h. Methylalkohol weniger in k. A., swl. in Lg. Durch Behandeln mit KOH und Ansäuern resultiert die S. vom F. 198°. — *β-Anisoylpropionsäure*, $C_{11}H_{12}O_4$ = $CH_3OC_6H_4CO\cdot CH_2CH_2CO_2H$. B. als eines der Zers.-Prodd., die sich bei der Hydrolyse der ungesättigten Methylester vom F. 82 u. 112° mit überschüssigem KOH bildet. Synthetisch hergestellt durch Kondensation von 1 Teil Anisol, 1 Teil Bernsteinsäureanhydrid u. 1,5 Tln. $AlCl_3$ in 4 Tln. CS_2. Es wird mit Eis zersetzt und über den Äthylester gereinigt. Aus Aceton große hexagonale Prismen vom F. 147°, wl. in den meisten organischen

Lösungsmitteln, l. in h. W. *Methylester*, F. 47°, und *Äthylester*, F. 52°. Beide Ester sind l. in A. und Ä. und bilden große farblose Krystalle. Das Na-Salz der S. reduziert Permanganat, es wird Anissäure neben anderen sauren Prodd. gebildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1517—34. Aug. [3/6.] Mt. HOLYOKE College Lab.) STEINHORST.

Ginsaburo Totani, *Über die Diazoreaktionen des Histidins und Tyrosins.* Man kann zwischen *Tyrosin* und *Histidin* leicht mit Hilfe der Diazoreaktion unterscheiden, indem man ihre gleichgefärbten Diazoverbb. in salzsaurer Lsg. mit Zinkstaub reduziert und darauf die Lsg. mit Überschuß von NH_3 alkalisch macht: Tyrosin gibt eine rosenrote, Histidin eine goldgelbe Färbung. Die goldgelbe Färbung des Histidins ist spezifisch für diese Aminosäure auch in Proteinabbauprodd. Man kann sie noch in einer Verdünnung von 1 : 100000 erhalten, doch kommt ihre charakteristische Farbe erst oberhalb von 1 : 20000 zur Geltung. Die rosenrote Tyrosinfärbung ist nicht spezifisch für diese Aminosäure, doch da die ursprüngliche Diazoreaktion nur bei Tyrosin und Histidin eintritt, so gelingt mit dieser Farbenrk. der Nachweis des Tyrosins. Die Nachweisbarkeitsgrenze ist 1 : 10000. Bei Ggw. vieler Chloride ist sie gegenüber der MILLONschen Rk. von Vorteil. (Biochem. Journ. **9**. 385—92. Sept. [19/8.] 1915. Cambridge.) FRANCK.

J. Houben und **Alexander Pfau**, *Katalytische Hydrierung von Oxy- und Aminobenzoesäuren.* Es gelang, verschiedene *Oxy- u. Aminobenzoesäuren* glatt unter Benutzung von Platinschwarz als Katalysator *in wss. Lsg. zu hydrieren*; die Hydrierung konnte sogar in Suspensionen durchgeführt werden, selbst in Fällen, in denen nicht nur der Ausgangsstoff, sondern auch das Hydrierungsprod. in W. wl. ist. Auf diese Weise wurden *Hexahydrosalicylsäure*, *Hexahydroanthranilsäure* und *Hexahydro-p-aminobenzoesäure* dargestellt; ein Darstellungsvers. der letzteren mit Na und Amylalkohol nach EINHORN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 2466; C. **94**. II. 752) gab unbefriedigende Resultate. Die Hexahydro-p-aminobenzoesäure geht leicht in ihr *Lactam* über, das in naher Beziehung zum Tropin steht und als ein *iso-Nortropinon* bezeichnet werden kann (vgl. nebenstehende Formel). — Bei der Hydrierung der Oxy- und Aminobenzoesäure wurde entsprechend derjenigen von Phenol u. Anilin eine teilweise Abspaltung von W., bezw. Ammoniak festgestellt.



Experimentelles. Die *Darst. des Katalysators* geschah nach LOEW und WILLSTÄTTER, aber mit dem Unterschiede, daß die mit NaOH gefällte Lsg. eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wird, worauf das nach 12 Stdn. sich völlig absetzende Platinschwarz in einem hohen Zylinder mit h. W. völlig ausgewaschen wird. Nach dem Aufhören der Chlorrk. wird der Katalysator in luftdicht schließender Stöpselflasche unter destilliertem W. aufbewahrt; er büßt, in zugeschmolzener Flasche aufbewahrt, auch bei längerem Stehen kaum etwas von seiner Wirksamkeit ein.

p-Aminobenzoesäure läßt sich in gut gereinigtem Zustande in wss. Suspension ohne Schwierigkeit quantitativ hydrieren, während die Hydrierung in Eg. nicht vollständig verläuft. — *Hexahydro-p-aminobenzoesäure* enthält ein halbes Molekül Krystall-H_2O; rein erhalten durch mehrmaliges Ausfällen der wss. Lsg. mit Ä. und A.; sublimiert beim vorsichtigen Erhitzen oberhalb 330°; schm. beim raschen Erhitzen unter Wasserabspaltung und Lactambildung; ll. in Eg. und W.; wl. in Äthyl- u. Methylalkohol; swl. in Ä. u. PAe.; schmeckt ziemlich bitter. — *Lactam der Hexahydro-p-aminobenzoesäure*, *iso-Nortropinon*, B. durch rasches Erhitzen der Hexahydro-p-aminobenzoesäure; Nadeln vom F. 191—192° aus Lg.; ll. in W. und organ. Lösungsmitteln, außer PAe. und k. Lg. — Anthranilsäure läßt sich sowohl

ls solche wie als Chlorhydrat in gut gereinigtem Zustande in wss. Lsg., bezw. uspension gut hydrieren, während die Hydrierung der Eg.-Lsg. sehr bald zum tillstande kommt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2294—99. 21/10. [25/8.] 2745. 5/11. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

D. E. Tsakalotos und **B. Papaconstantinou**, *Rechts drehendes Pinenchlorydrat und -bromhydrat; rechtsdrehendes Camphen (Austracamphen).* (Vgl. S. 730.) Das aus dem griechischen Terpentinöl erhältliche d-Pinen, Kp. 155—156°, lieferte in *d-Pinenchlorhydrat*, $Kp._{750}$ 207°, F. 127,1° (im RAOULTschen App.), $[\alpha]_D$ = +33° 19 (im Mittel, in 8%ig. Lsg. in absol. A. oder Aceton), ein *d-Pinenbromhydrat*, d. unter Zers., F. 80°, $[\alpha]_D$ = +31° 31 (in 8%ig. alkoh. Lsg.), sowie ein *d-Camphen (Austracamphen)*, $Kp._{745}$ 157,6°, $[\alpha]_D$ = +84° 05 (in 10%ig. alkoh. oder Benzollsg., bezw. 20%ig. Acetonlsg.), F. 42,7° (im RAOULTschen App.). Die von WALLACH beobachtete opt. Anomalie der Derivate des d-Pinens existiert also für die aus dem d-Pinen des griechischen Terpentinöls dargestellten Verbb. nicht. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **14**. 97—103. 16/8. Athen. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

P. Datin, *Maximaltensionen der Dämpfe des Camphers bei mittleren Temperaturen.* Für die Ermittlung der maximalen Dampftensionen kommen die barometrische Methode u. die Verdampfungsmethode in Betracht. Vf. erörtert das Prinzip und die Versuchsanordnung beider Verff. und vergleicht sie hinsichtlich ihres Wertes durch eine Best. der Maximaltensionen des Dampfes von reinem *Campher*. Die barometrische Methode lieferte folgende Werte (in mm): 0,46 (18,9°), 0,55 (23,4°), 0,94 (28,4°), 1,04 (30,8°), 1,32 (36°), 1,70 (40,2°), 2,22 (47°), 2,72 (52,5°), 3,12 (55°), 4,22 (62°), 5,61 (66,6°). Die Verdampfungsmethode (langsames Überleiten eines Gasstromes über eine gewogene Substanzmenge und Best. des Gewichtsverlustes) ergab folgende Werte: 0,39 (18,2°), 0,53 (23,4°), 1,15 (34,2°), 1,71 (40,3°), 2,24 (48,6°), 3,25 (57,8°), 6,46 (70,5°), 8,66 (77,5°). Beide Verff. liefern also befriedigend übereinstimmende Resultate. Für die Messung niedriger Drucke eignet sich die Verdampfungsmethode besser als die barometrische; sie ist vorzuziehen für Maximaldrucke, die kleiner sind als 2 mm. Die Verdampfungsmethode hat aber nur dann Wert, wenn der Luftstrom genügend lange übergeleitet wird. (Ann. Phys. [9] **5**. 218—40. März/April.) BUGGE.

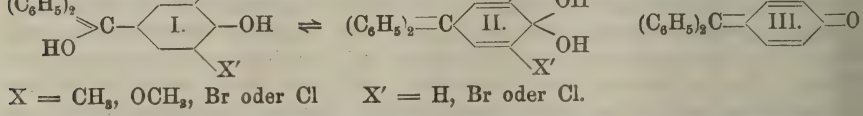
Schimmel und Co., *Ätherische Öle.* Es ist eine Reihe von Verfälschungen ätherischer Öle beschrieben. *Calmusöl*, das den Anforderungen des D.A.B.V. entsprechen sollte, hatte die Konstanten $D.^{15}$ 0,9612, α_D = + 8°, S. Z. 0,9, E. Z. 139,1, in 5 Vol. und mehr 90%ig. A. Aus der hohen Esterzahl folgt die Verfälschung mittels eines Esters, der wegen Materialmangel nicht nachgewiesen werden konnte. *Ylanangaöl.* Eine Probe war mit etwa 15% Cocosfett verfälscht, sowie mit anderen nicht nachgewiesenen Stoffen. In *Citronenöl* wurde als Verfälschung Paraffin nachgewiesen, auch ein terpenfreies Citronenöl erwies sich infolge seines hohen Citralgehaltes von 81% (Sulfitmethode) als verfälscht. Ein Muster *Cypressenöl* war wahrscheinlich mit Rosmarinöl vermischt. Als sibirische Fichtennadelöle in den Handel gebrachte waren wahrscheinlich mit Kienöl, bezw. Holzterpentinölfraktionen versetzt. Ein *Latschenkiefernöl* war anscheinend mit Campheröl und Terpentinöl verfälscht. Die Verfälschung von *Gingergrasöl* mit Terpentinöl wurde durch den Nachweis von *α-Pinen* erbracht, einem Körper, der im Gingergrasöl nicht vorkommt. Ein *„amerikanisches Pfefferminzöl"* erwies sich infolge der EZ. von 86,2 als stark verfälscht, die Art der Verfälschung konnte infolge Materialmangels nicht nachgewiesen werden. In einem *Perubalsam* wurde ein Zusatz von Benzylbenzoat nachgewiesen, das sogar noch chlorhaltig war. Ein *ostindisches Sandel-*

holzöl erwies sich als mit Benzylalkohol verfälscht, ein anderes Muster enthielt Zusätze von Benzylalkohol, Glycerinacetat und Terpineol. Ein drittes Muster stellte mit wenig Sandelöl parfümiertes Paraffinöl dar. Ein *Vetiveröl* ergab eine Verfälschung mit etwa 80% Ricinusöl. Einige Muster von *Wurmsamenölen* waren mit Eucalyptol (40—50%) und Anethol, sowie wahrscheinlich Menthol verfälscht.

Zur Entfernung des Bleies aus dem rohen *Cassiaöl* wird vorgeschlagen, 100 g Öl mit 1 g gepulverter Weinsäure durchzuschütteln und nach 24 Stunden zu filtrieren, durch die Behandlung erhält das Öl auch eine hellere Farbe. (Geschäftsbericht April/Oktober 1916. Miltitz bei Leipzig.) STEINHORST.

Georg Cohn, *Zur Kenntnis des Kolophoniums und der Abietinsäure.* (Vgl. Vf., Chem.-Ztg. **40**. 725.) Zusammenfassende Besprechung der Eigenschaften (Löslichkeit, Einw. von Schwermetallsalzen) des Kolophoniums. Man ist berechtigt, das natürliche Harz als glasig erstarrte, mehr oder weniger verunreinigte *Abietinsäure* aufzufassen. (Chem.-Ztg. **40**. 791—92. 16/9.) RÜHLE.

M. Gomberg und **N. E. van Stone**, *Triphenylmethyl.* Teil XXVI. *Tautomerie der Triarylcarbinole.* (Teil XXV. Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2575; C. **1916**. I. 471.) Die früheren Arbeiten sind kurz zusammengestellt. Es sind Carbinole untersucht, bei denen die o-Stellung zur OH-Gruppe ersetzt ist, in bezug auf tautomere Tendenz. *Substituierte p-Oxytriphenylcarbinole.* Die von GOMBERG und JICKLING (Teil XXV, l. c.) beschriebene Methode zur Herst. von p-Oxytriphenylcarbinol aus Benzophenonchlorid und Phenol erwies sich als eine allgemeine Methode. Die Substitution der Gruppen CH_3, OCH_3, Br, Cl in der o-Stellung zur OH-Gruppe hebt die tautomerisierende Tendenz des gebildeten Carbinols nicht auf, es sind stets die beiden desmotropen Formen isoliert. Die FF. der gefärbten Modifikationen liegen stets niedriger, als die der entsprechenden weißen Desmotropen. Durch Hitze oder Licht kann die höher schmelzende Form in die niedriger schmelzende umgewandelt werden. Die Umwandlungsgeschwindigkeit kann als Maß der Stabilität gelten, mit welcher die beiden (OH) Gruppen mit dem gleichen p-Chinonkohlenstoffatom in den verschiedenen chinoiden Carbinolen verbunden sind. Die gefärbten desmotropen Modifikationen der Carbinole besitzen die chinoide Konstitution. Die Existenz so zahlreicher Gruppen desmotroper Verbb. gibt der ganzen Chinocarbontheorie, sowie der chinoiden Interpretation des Grundes für die Färbung in der Triphenylmethanreihe eine starke Stütze. Im gleichen Grade gilt dies auch für die Triarylmethylradikale selbst. Im festen Zustande sind dieselben fast stets farblos oder schwach gelb, in Lösungsmitteln, wie Bzl., intensiv rot. Aus den Erfahrungen der vorliegenden Arbeit ist zu schließen, daß sich die Radikale unter teilweiser simultaner Umwandlung in die chinoide Form lösen. Mit Ausnahme von o-Nitrophenol und Benzophenonchlorid sind zwei verschiedene Formen die farblose Benzenoidform (I.) und die gefärbte Chinoidform (II.) erhalten.



$X = CH_3$, OCH_3, Br oder Cl $X' = H$, Br oder Cl.

Die farblose Form erhält man am besten, indem man das erhaltene Carbinol in n. Alkali löst, mit CO_2 ausfällt und aus Ä., A. oder Bzl. umkrystallisiert. Die zweite Ausbeute an Krystallen enthält bereits beide Formen. Die chinoide Form wird durch Umkrystallisation aus 60—70%ig. Essigsäure erhalten, zuweilen muß

die Lsg. erwärmt werden. Aus 30—40%ig. Essigsäure krystallisieren meist Gemische beider Formen. Zu starke Essigsäure ruft zuweilen B. von Fuchsin, bezw. Carbinolacetat hervor.

o-Kresol reagiert mit Benzophenonchlorid stufenweise in der von GOMBERG, JICKLING (l. c.) für Phenol beschriebenen Weise. *2,2'-Methyldiphenoxydiphenylmethan*, $C_{27}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C(OC_6H_4CH_3)_2$, zur B. werden zur w. Lsg. von 24 g (1 Mol.) Benzophenonchlorid, in 250 ccm trockenem Bzl. allmählich 27 g (2,5 Mol.) frisch destilliertes o-Kresol gegeben. Es wird unter Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet, das Gemisch wird bis zum Aufhören der Gasentw. erwärmt (3—4 Stdn.). F. aus h. A. 142°. Die Cresoxyverb. ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unl. Stabil gegen Wasserdampf, in Alkalien unl. Durch dieselben tritt keine Zers. ein. SS. zersetzen die Verb. — *3-Methyl-4-oxytriphenylcarbinol* (o-Cresyldiphenylcarbinol), $C_{20}H_{18}O_2$. Formel I. $\rightleftharpoons$ II. X = CH_3, X' = H. 24 g Benzophenonchlorid werden mit 27 g frisch dest. o-Kresol gemischt und unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Stdn. stehen gelassen. Durch Wasserdampf wird überschüssiges o-Kresol entfernt. Der Rückstand wird in n. Alkali gelöst und filtriert. Zur Entfernung des gesamten Benzophenons wird die Lsg. ausgeäthert. Durch Zusatz von NaCl wird das *Na-Salz des Carbinols* in Form farbloser langer Nadeln gebildet. Durch CO_2 wird das freie Carbinol gebildet. Zur weiteren Reinigung wird das Acetat gebildet, welches schöne rote Krystalle bildet. Das Acetat spaltet leicht Essigsäure ab unter B. eines Fuchsons, aus welchem durch Hydrolyse mit KOH und A. oder Aceton das Carbinol rein erhalten wird. Aus 60%ig. Essigsäure resultiert die chinoide Form, schöngelb vom F. 108—109° (vgl. BISTRZYCKI, ZURBRICGEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3558; C. **1903**. II. 1374). Die benzenoide Form resultiert in Form eines weißen Salzes vom F. 148—149° aus A., Bzl., Ä. u. PAe. Durch Lösen der farblosen Form in 60%ig. Essigsäure und kurzes Erwärmen resultiert wieder die gefärbte Form vom F. 108—109°. Beim Erwärmen der beiden Formen auf 70° ist zu bemerken, daß die gefärbte Form W. sehr schnell verliert, während dies bei der farblosen Modifikation nur langsam der Fall ist; gemäß der Umwandlung wird diese Form unter dem Einfluß der Wärme in die chinoide Form verwandelt. — *7,7-Diphenyl-2-methylchinomethan*, $C_{20}H_{16}O$ = III. B. durch Dehydratation der beiden Formen des o-Cresyldiphenylcarbinols. Durch Wärme oder Eg. F. aus Bzl. 176°. Tiefrote Krystalle, sll. in A., Ä. oder Eg. — *7,7-Diphenyl-2-methylchinomethanacetat*, $C_{20}H_{16}O + C_2H_4O_2$. B. durch Lösen einer Carbinolmodifikation in h. Eg. und Umrühren der erkalteten Lsg. Tiefrote Krystalle, die mit PAe. gewaschen werden. — *3,3'-Methyl-4,4'-oxytetraphenylmethan*, $C_{29}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OH)_2$. B. aus Benzophenonchlorid und o-Kresol durch mehrwöchiges Stehen oder durch 3tägiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Aus verd. Eg. weiße Krystalle vom F. 183°, aus Bzl., A., Eg. oder Toluol umkrystallisiert. F. 190°. — *3-Methyl-p-carbäthoxytriphenylcarbinol*, $C_{23}H_{22}O_4 = (C_2H_5O)CO \cdot OC_6H_3CH_3(C_6H_5)_2COH$. 30 g o-Kresyldiphenylcarbinol werden in wenig n. KOH gelöst und nach dem Versetzen mit Eis mit 10 g Chlorkohlensäureester vermischt. Körniger Nd. aus Eg., F. 136°. — *3-Methyl-p-carbäthoxytriphenylcarbinolchlorid*, $C_{23}H_{21}O_3Cl$. B. aus dem vorstehenden Carbinol und trockener HCl in Bzl. Durch PAe. ausfällbar. Weiße Rosetten vom F. 131—132°. — Beim Schütteln des Chlorids mit molekularem Ag. in Bzl. wird ein *Peroxyd* gebildet vom F. 161—162°. In besserer Ausbeute unter Einleiten von O. Verss., das freie Radikal zu isolieren, sind fehlgeschlagen. — *3-Methyl-5-brom-p-oxytriphenylcarbinol*, $C_{36}H_{17}O_2Br$ I. $\rightleftharpoons$ II. X = CH_3, X' = Br. B. durch Bromieren von o-Kresyldiphenylcarbinol in Eg. oder Chlf. Tiefrote Krystalle werden gebildet, die aus einem Perbromid bestehen. Die roten Krystalle werden durch Kochen mit viel W. gereinigt oder durch Behandeln der äth. Lsg. mit Bisulfit. Durch Lösen in w. Alkali und Ausfällen mit

CO_2 oder verd. SS. wird weiter gereinigt. Aus 60% Eg erhält man die chinoide Form vom F. 138—139° in Form roter Krystalle. In der oben beschriebenen Weise wird die farblose Form erhalten, aus Bzl., Ä. oder PAe. vom F. 145°. — *Diphenyl-2-methyl-6-bromchinomethan*, $C_{20}H_{15}OBr = (C_6H_5)_2C : C_6H_2(Br)(CH_3) : O$. B. aus jeder Modifikation des vorstehenden Carbinols durch Erwärmen. Aus Bzl. orangerot. F. 202°, unl. in PAe. In den übrigen Lösungsmitteln ll. — *3-Methyl-5-chlor-p-oxytriphenylcarbinol*, I. $\rightleftharpoons$ II. X = CH_3, X' = Cl. 16 g o-Kresyldiphenylcarbinol werden mit Cl u. CCl_4 chloriert. Das gebildete Chlorfuchson ist orangerot. Zur Hydrolyse wird es mit Alkali längere Zeit erwärmt und dann mit CO_2 ausgefällt. Aus 60%ig. Eg. umkrystallisierbar. F. der gelben chinoiden Form 133°. Die farblose Desmotrope hat den F. 149°. Die farblose benzenoide Form wandelt sich äußerst langsam in die chinoide Form um. — *Diphenyl-2-methyl-6-chlorchinomethan*, $C_{20}H_{15}OCl$. B. durch Dehydratation der vorstehenden Verb. F. 197°. Ll. in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2,2'-Methoxydiphenoxydiphenylmethan, $C_{27}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C(OC_6H_4OCH_3)_2$. B. durch Zusatz von 30 g Guajacol (frisch destilliert) zu einer Lsg. von 24 g Benzophenonchlorid in Bzl. Das Gemisch wird bis zum Aufhören der HCl-B. erwärmt. Aus h. A. oder Ä. weiße Verb. vom F. 189°. Unl. in Alkali, mit SS. tritt Zers. ein. — *3-Methoxy-p-oxytriphenylcarbinol*, $C_{20}H_{18}O_3$ = I. $\rightleftharpoons$ II. X = OCH_3, X' = H. B. aus Guajacol u. Benzophenonchlorid ohne Lösungsmittel, man läßt 2—3 Wochen bei Zimmertemp. stehen. Nach der Dest. mit W.-Dampf wird in n. Alkali gelöst, filtriert und mit CO_2 ausgefällt. Die farblose Form hat den F. 159°, die gefärbte braune Form hat den F. 147°. — *Diphenyl-2-methoxychinomethan*, $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C : C_6H_3OCH_3 : O$. B. durch Dehydratation des vorstehenden Carbinols. Aus Bzl. F. 183°. Sll. in den üblichen Lösungsmitteln, ziemlich schwer zum Carbinol mit KOH hydrolysierbar. Gegen Wärme äußerst unstabil, wobei das *Methoxybenzochinon* vom F. 145° entsteht (MOORE, Journ. Chem. Soc. London **99**. 1045; C. **1911**. II. 1594). — *2,2'-Methoxydi-p-oxydiphenylmethan*, $C_{27}H_{24}O_4 = (C_6H_5)_2C(C_6H_3 \cdot OCH_3OH)_2$. B. aus 12 g Benzophenonchlorid und 15 g Guajacol durch Erwärmen auf 60—65° für eine Woche. F. 208°. — *3-Methoxy-5-brom-p-oxytriphenylcarbinol*, $C_{20}H_{17}O_3Br$. I. $\rightleftharpoons$ II. X = OCH_3, X' = Br. B. durch Bromieren des Guajacylcarbinols in CCl_4. Das gebildete bromierte Guajacylfuchson wird mit n. KOH hydrolysiert, durch CO_2 wird die benzenoide Form gebildet. Aus PAe. oder Ä. völlig weiß. F. 156°. Durch Erwärmen in 60%ig. Eg. resultiert die chinoide Form, orangefarbenes Produkt vom F. 151°. — *Diphenyl-2-methoxy-6-bromchinomethan*, $C_{20}H_{15}O_2Br$. B. durch Dehydratation des vorstehenden Carbinols. Stabil bei 75°. Aus Bzl. oder Eg. dunkelrote Verb. vom F. 232°. — *3-Methoxy-5-chlor-p-oxytriphenylcarbinol*, $C_{20}H_{17}O_3Cl$ = I. $\rightleftharpoons$ II. X = OCH_3, X' = Cl. B. analog der 5-Bromverb. Aus 60%ig. Eg. in der chinoiden Form vom F. 159—161° in Form orangeroter Substanz erhältlich. In A., Bzl. u. Ä. l. Aus Ä. + PAe. resultiert die farblose Form, schneeweiß, vom F. 166—168°. — *Diphenyl 2-methoxy-6-chlorchinomethan*, $C_{20}H_{15}O_2Cl$. B. durch Dehydratation des Carbinols beim Erwärmen auf 75°, l. in h. Bzl. F. 227°. Durch Hydrolyse mit KOH resultiert das Carbinol.

2,2'-Bromdiphenoxydiphenylmethan, $C_{25}H_{18}O_2Br_2 = (C_6H_5)_2C(OC_6H_4Br)_2$. B. durch Stehenlassen von 6 g Benzophenonchlorid mit 7 g o-Bromphenol bei Zimmertemp. durch mehrere Tage oder durch Erwärmen in Bzl.-Lsg. bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung. Aus h. A. F. 184—185°. — *3-Brom-p-oxytriphenylcarbinol*, $C_{19}H_{15}O_2Br$. I. $\rightleftharpoons$ II. X = Br, X' = H. B. 24 g Benzophenonchlorid werden in CS_2 gelöst und nach und nach je 1,2 Mol. o-Bromphenol und $AlCl_3$ hinzugefügt. Das bei der W.-Dampfdest. verbleibende Produkt wird in n. Alkali gelöst und mit NaCl das Na-Salz des Carbinols gebildet, aus welchem mit CO_2 das Carbinol re-

sultiert. Aus Ä. u. PAe. farblos vom F. 109°. Aus 60%ig. Eg. erhält man die gefärbte Form (orangefarben) vom F. 104,5—105°. — *Diphenyl-2-bromchinomethan*, $C_{19}H_{13}OBr = (C_6H_5)_2C : C_6H_3Br : O$. B. durch Dehydratation des vorstehenden Carbinols. F. aus Bzl. 140°. — *3,5-Dibrom-p-oxytriphenylcarbinol*. I. ⇌ II. X = Br, X' = Br. B. durch Bromieren von Brom-p-oxytriphenylcarbinol oder von p-Oxytriphenylcarbinol in CCl_4 oder Eg. mit der nötigen Menge Brom. Die dunkel orangeroten Dibromfuchsone krystallisieren aus. Durch gelindes Erwärmen mit KOH resultiert das Carbinol nach dem Ausfällen mit CO_2 oder sehr verdünnten SS. Aus Bzl. oder CCl_4 resultiert die benzenoide Form. Bzl. u. CCl_4 werden bei der Auskrystallisation gebunden. Die auf 70° erwärmten Krystalle werden daher noch aus Ä. oder PAe. umkrystallisiert. F. 138°. Die chinoide Form hat den gl. F. u. bildet rote Krystalle.

2,2'-Chlordiphenoxydiphenylmethan, $C_{25}H_{18}O_2Cl_2 = (C_6H_5)_2C(OC_6H_4Cl)_2$. B. Benzophenonchlorid und o-Chlorphenol werden in Bzl.-Lsg. bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung erwärmt. Aus h. A. F. 191—192°. — *3-Chlor-p-oxytriphenylcarbinol*, $C_{19}H_{15}O_2Cl$. I. ⇌ II. X = Cl, X' = H. B. 12 g Benzophenonchlorid werden in CS_2 gelöst und unter Kühlen kleine Mengen von o-Chlorphenol (1 Mol.) und $AlCl_3$ (1 Mol.) zugefügt. Aus CCl_4, dann 60%ig. Eg., resultiert die chinoide Form tieforangefarben vom F. 118°. Das aus CCl_4 erhaltene Produkt ergibt aus A. transparente, große farblose Krystalle vom F. 70—72° der Zus. $C_{19}H_{15}O_2Cl + {}^1/_2C_2H_5OH$. Die benzenoide Form stellt aus Bzl., PAe oder Ä. ein weißes Pulver vom F. 126° dar. — *Diphenyl-2-chlorchinomethan*, $C_{19}H_{13}OCl$. B. Durch Dehydratation des vorstehenden Carbinols. Aus Bzl. F. 162—163°. Aus h. Eg. tiefrote, Eg. gebunden enthaltende Krystalle, denen wahrscheinlich die Zus. eines Diphenyl-2-chlorchinonmethans zukommt. — *3,5-Dichlor-p-oxytriphenylcarbinol*, $C_{19}H_{14}O_2Cl_2$ = I. ⇌ II. X = Cl, X' = Cl. B. Durch Chlorieren von p-Oxytriphenylcarbinol in CCl_4. Es wird das in k. Eg. swl. dunkelrote Dichlorfuchson vom F. 217° gebildet, aus welchem durch Hydrolyse das Carbinol resultiert. Beide Carbinolformen schmelzen bei 134°.

Die Kondensation von o-Nitrophenol und Benzophenonchlorid verläuft in anderem Sinne als bei den bisher beschriebenen substituierten Phenolen. 12 g Benzophenonchlorid werden mit 7,5 g o-Nitrophenol gemischt und unter Kühlen 7 g wasserfreies $AlCl_3$ hinzugefügt, durch Erwärmen auf 60° wird die Rk. beendet. Nach der Wasserdampfdest. wird in n. Alkali aufgenommen, mit NaCl wird das Na-Salz in Form hellroter Krystalle gebildet. Durch Ansäuern fällt das Carbino-*Nitro-p-oxytriphenylcarbinol*, $C_{19}H_{15}O_4N$, fast farblos aus. F. 97—98°. Die B. der desmotropen Form gelang nicht. Weitere Unterss. über diese Verb. sind im Gange. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1577—1606. August. [12/6.] Ann. Arbor. Univ. of Michigan. Chem. Lab.) STEINHORST.

M. Delacre, *Untersuchungen über die Konstitution des Dypnopinakons und seiner Derivate.* (Forts. von Ann. Chim. [9] **2**. 63; C. **1914**. II. 714.) I. Dehydro-al-hypnopinakolin u. seine Derivate. Die Darst. des *Dehydro-al-dypnopinakolins*, $C_{32}H_{24}O$ (I.), erfolgte nach früheren Angaben (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [3] **29**. 862) durch Einw. von HNO_3 auf die essigsaure Lsg. oder von Brom auf die CS_2-Lsg. des al-Dypnopinakolins. Weiße, sehr feine Nadeln, F. 177° (korr.), l. in sd. Alkohol zu 3%, in k. Alkohol zu 3‰, beständig gegen sd. alkoh. Kalilauge, zers. sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unter B. von Benzaldehyd, einer geringen Menge eines in Eg. swl. Körpers vom F. 210° und harzigen Prodd. — *Dehydro-al-dypnopinakolinalkohol*, $C_{32}H_{26}O$ (II.), aus dem Dehydro-al-dypnopinakolin und Na-Amalgam in Ggw. von A., prächtige, durchsichtige Krystalle, F. 185—186°, l. in 81 Tln. sd. A., beständig gegen sd.

alkoh. Kalilauge, sd. im Vakuum ohne Zers., wird durch Brom in CS_2-Lsg. verharzt. — Durch kurzes Erhitzen von 30 g Dehydro-al-dypnopinakolinalkohol mit 370 g Acetylchlorid und Abdestillieren des letzteren oder durch 24-stünd. Erhitzen von 5 g des genannten Alkohols mit 100 g Eg. am Rückflußkühler entstehen neben etwas *α-al-Dypnopinakolen* (III.), glasartige Krystalle, F. 168—170°, und einer geringen Menge eines neuen, in Nadeln vom F. 147° krystallisierenden KW-stoffs in der Hauptsache *β-al-Dypnopinakolen*, $C_{32}H_{24}$ (IV.), silberglänzende Blättchen, F. 169°, l. in 120 Tln. sd. A. Letzterer KW-stoff liefert ein Monobromid, $C_{23}H_{23}Br$, vom F. 183°.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot C(C_6H_5) \\ \| \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot C(C_6H_5) \end{array} \!\!>\!O \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot C(C_6H_5)\cdot OH \\ \| \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CH(C_6H_5) \end{array}$$

$$\text{III.}\quad \begin{array}{l} CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot C(C_6H_5) \\ \| \qquad\qquad\quad | \qquad \| \\ CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot C(C_6H_5) \end{array} \qquad\qquad \text{IV.}\quad \begin{array}{l} CH\cdot C(C_6H_5):C\ :\ C(C_6H_5) \\ \| \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Die aufeinanderfolgende Einw. von HBr-Eg., W. u. A. auf Dehydro-al-dypnopinakolin führt in der Hauptsache zu einem *Alkohol*, $C_{32}H_{26}O$, F. 190°, beständig gegen Na-Amalgam, wird durch Acetylchlorid in ein Chlorid, $C_{32}H_{25}Cl$, verwandelt, bildet aber mit Eg. und Essigsäureanhydrid keine einheitlichen Prodd. *Chlorid*, $C_{32}H_{25}Cl$, weiße Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 196,5°, regeneriert mit A. den ursprünglichen Alkohol, bildet mit Methylalkohol das Methylat, $C_{32}H_{25}O\cdot CH_3$, glasartige Nadeln, F. 191°.

Brom reagiert mit Dehydro-al-dypnopinakolin in CS_2-Lösung sehr träge. Zur Darst. des *Monobromids*, $C_{32}H_{23}OBr$, bedarf es der Mitwrkg. des Sonnenlichtes. Ziemlich charakteristische, glasartige Stäbchen aus A., F. 201—202°, l. in sd. A. zu 1%, in k. A. zu 3—3,5‰, l. in 29 Tln. sd. Eg. u. 6,5 Tln. sd. Lg., beständig gegen sd. alkoh. Kalilauge und HBr-Eg. — Durch Na-Amalgam wird das Bromid zu einem neuen *Alkohol*, $C_{32}H_{26}O$, reduziert. Glänzende, gedrungene Krystalle aus A., stark lichtbrechende Nadeln aus Lg., sehr gut ausgebildete Krystalle aus Eg. und Essigsäureanhydrid, F. 177—178°, vielleicht auch 179°, ll. in Bzl., wird aus der Lsg. durch Lg. nicht gefällt, beständig gegen Eg. und Essigsäureanhydrid bei kurzer Einw., wird bei längerer Behandlung mit diesen Mitteln verharzt. Bildet mit Acetylchlorid ein *Chlorid*, $C_{32}H_{25}Cl$, weiße Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 197° unter Zers., welche bei der Behandlung mit A. den ursprünglichen Alkohol regenerieren, mit Methylalkohol ein *Methylat*, $C_{32}H_{25}\cdot O\cdot CH_3$, prismatische Blättchen, F. 189°, bilden und durch sd. Eg. nur schwach angegriffen werden.

II. Dehydro-lut-dypnopinakolin und seine Derivate. *Dehydro-lut-dypnopinakolin*, erhalten aus α-luteo-Dypnopinakolin und Brom in CS_2-Lsg., Krystalle aus Eg., sd. ohne Zers., l. in etwa 200 Tln. sd. A. u. 20 Tln. sd. Eg., wird durch Na-Amalgam nicht reduziert. Liefert bei der Behandlung mit HBr-Eg. einen *Alkohol*, $C_{32}H_{26}O$, farblose, glasartige Nadeln aus A., F. 187° (korr.), l. im gleichen Gewicht sd. Bzl., reagiert mit einem Acetylchlorid, welches frei von Essigsäure und HCl-Gas ist, nicht, bildet mit gewöhnlichem Acetylchlorid ein *Chlorid*, $C_{32}H_{25}Cl$, Krystallwarzen aus Bzl. + Lg., F. 217°, l. in etwa 3 Tln. sd. Bzl. Mit A. regeneriert dieses Chlorid den ursprünglichen Alkohol, mit Methylalkohol und Eg. reagiert es, ohne daß es gelang, einheitliche Reaktionsprodukte zu erhalten. Gegen Essigsäureanhydrid ist der Alkohol ziemlich beständig, mit sd. Eg. reagiert er, ohne daß auch hier ein einheitliches Prod. gefaßt werden konnte. — Mit Brom bildet das Dehydro-lut-dypnopinakolin in CS_2-Lsg. im Sonnenlicht ein *Monobromid*, $C_{32}H_{23}OBr$, schwach gelb gefärbte, nadelförmige Blättchen aus Eg., F. 195—196°, beständig gegen Na-Amalgam, regeneriert mit Zn und Eg. das Dehydro-lut-dypno-

pinakolin, reagiert träge mit alkoh. Kalilauge, verliert bei längerer Behandlung mit sd. A. sein Brom. (Ann. Chim. [9] **5**. 158—93. März-April.) DÜSTERBEHN.

P. J. Montagne, *Über die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Halogenaminobenzophenone (und -benzhydrole). (Dritte Mitteilung über die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Ketone.)* (2. Mitteilung s.: MONTAGNE, MOLL VAN CHARANTE, Rec. trav. chim. Pays-Bas **81**. 298; C. **1913**. I. 280; vgl. auch das folgende Ref.) Der Vf. untersucht in Fortführung der früheren Arbeiten das Verhalten von Aminohalogenbenzophenonen gegen alkoh. KOH. Es sind zwei Fälle möglich. Erstens kann die Aminogruppe die Reduktion der CO-Gruppe zur CH·OH-Gruppe verzögern oder verhindern. In diesem Falle kann das Halogenatom entweder mehr oder weniger vollständig durch Wasserstoff ersetzt werden oder unter dem Einfluß der Aminogruppe vollständig oder fast vollständig erhalten bleiben. Zweitens kann das Halogen den Einfluß der Aminogruppe neutralisieren, so daß die Reduktion der CO-Gruppe auch bei den Aminohalogenbenzophenon, und zwar in der üblichen Zeit vor sich geht; gleichzeitig kann, aber muß nicht das Halogenatom durch Wasserstoff ersetzt werden. Erfolgt eine Ersetzung, so muß diese der Reduktion der CO-Gruppe vorangehen, vorausgesetzt, daß auch in den Aminohalogenbenzhydrolen bei der Einw. von alkoh. KOH kein Halogenatom ersetzt wird. Für beide Fälle werden Beispiele gefunden; das Ergebnis hängt von Zahl und der Stellung der Aminogruppen und der Halogene ab. — *4-Aminobenzophenon 4-Amino-4′-chlorbenzophenon* und *4-Amino-4′-brombenzophenon* werden durch alkoh. KOH nicht reduziert. 4-Amino-4′-chlorbenzophenon spaltet eine geringe Menge Chlor, 4-Amino-4′-brombenzophenon ziemlich beträchtliche Mengen Brom ab; ob hier eine teilweise Ersetzung des Broms durch Wasserstoff unter B. von 4-Aminobenzophenon erfolgt, konnte nicht festgestellt werden. — Bei dem *3,3′-Diaminobenzophenon* erfolgt die Reduktion der CO-Gruppe unter dem Einfluß der beiden m-ständigen Aminogruppen nur sehr langsam; wird aber in jeden der beiden Benzolkerne ein p-ständiges Chlor- oder Bromatom eingeführt, so wird der reaktionshemmende Einfluß der Aminogruppe neutralisiert. *3,3′-Diamino-4,4′-dichlor-* und *3,3′-Diamino-4,4′′-dibrombenzophenon* verhalten sich bei der Reduktion, wie das Benzophenon selbst. Der Einfluß nur eines p-ständigen Halogenatoms auf die beiden m-ständigen Aminogruppen wird an dem *3,3′-Dibrom-4-brombenzophenon* untersucht. Dieses geht bei der Einw. von alkoh. KOH in das *3,3′-Diamino-4-brombenzhydrol* über; daneben scheint sich auch etwas unverändertes Ausgangsmaterial zu finden. Der Einfluß eines p-ständigen Brnmatoms reicht also nicht aus, um den Einfluß der beiden NH_2-Gruppen zu neutralisieren. Das 3,3′-Diamino-4,4′-dichlorbenzophenon spaltet mit alkoh. KOH nur eine Spur Chlor ab; bei dem 3,3′-Diamino-4,4′-dibrombenzophenon und dem 3,3′-Diamino-4-brombenzophenon erfolgt eine reichliche Abspaltung von Brom; auch in diesen Fällen ließ sich nicht feststellen, ob eine regelrechte Ersetzung von Brom durch Wasserstoff eintritt. Beim Erhitzen mit alkoh. KOH spaltet das 3,3′-Diamino-4,4′-chlorbenzohydrol keine Spur von Chlor ab; das 3,3′-Diamino-4,4′-brombenzhydrol und das 3,3′-Diamino-4-brombenzhydrol liefern unter gleichen Bedingungen Spuren von Brom.

4-Chlor-4′-nitrodiphenylmethan, $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Beim Erwärmen von 4-Nitrobenzylchlorid mit Chlorbenzol, $AlCl_3$ u. CS_2 bei 60° neben *2(?)-Chlor-4′-nitrodiphenylmethan*. Nadeln aus PAe.; F. 104,5°; $Kp._{19}$ 247°. — *2(?)-Chlor-4′-nitrodiphenylmethan*. Krystalle aus PAe., F. 65°; $Kp._{17}$ 224°. — *4-Chlor-4′-nitrobenzophenon*, $C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Bei der Oxydation von 4-Chlor-4′-nitrophenylmethan in Essigsäure mittels CrO_3 oder bei Erwärmen von 4-Nitrobenzoylchlorid mit Chlorbenzol und $AlCl_3$ auf 80—100°. Krystalle aus A.; F. 100,75°; $Kp._{12}$ 246°. Hellgelbe, flache Nadeln aus Essigester; triklin-pinakoidal, 1,166 : 1 : 0,995 (JAEGER). —

2(?)-Chlor-4'-nitrobenzophenon, $C_{13}H_8O_3NCl$. Bei der Oxydation des 2(?)-Chlor-4'-nitrodiphenylmethans mittels CrO_3 in Essigsäure oder als Nebenprod. bei der Darst. des 4-Chlor-4'-nitrobenzophenons aus Nitrobnzoylchlorid und Chlorbenzol. Weißgelbe Krystalle aus Bzl.; dicke flache oder perismatische Formen aus Essigester; krystallisiert rhombisch-bipyramidal, 2,6857 : 1 : 1,7153 (JAEGER). F. 107,5°; $Kp._{10}$ 229°. — *2(?)-Chlor-4'-aminobenzophenon*, $C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Aus 2-Chlor-4'-nitrobenzophenon in Essigsäure mittels $SnCl_2$ in HCl (D. 1,195) auf dem Wasserbade. Weingelbe dickprismatische Krystalle aus Essigester, monoklin-prismatisch, 0,5141 : 1 : 0,4824 (JAEGER). F. 112°. — *4-Chlor-4'-aminobenzophenon*, $C_{13}H_{10}ONCl$. Aus 4-Chlor-4-nitrobenzophenon in A. mittels $SnCl_2$ in HCl. Krystalle aus A., F. 104,5°; $Kp._{14}$ 262°. Bleibt bei 2tägigem Erwärmen mit alkoh. KOH fast unverändert. — *4-Brom-4'-nitrobenzophenon*, $C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus 4-Nitrobenzoylchlorid, Brombenzol und $AlCl_3$ bei 75—85° oder bei der Oxydation des aus 4-Nitrobenzylchlorid Brombenzol und $AlCl_3$ in CS_2 bei 60° erhaltenen Reaktionsprod. mittels CrO_3 in sd. essigsaurer Lsg. In beiden Fällen entsteht als Nebenprod. das 2(?)-Brom-4'-nitrobenzophenon. Krystalle aus A., F. 125°, nach dem Erstarren bisweilen 110°; $Kp._{16}$ 264°. — *2(?)-Brom-4-nitrobenzophenon*, $C_{13}H_8O_3NBr$. Krystalle aus A., F. 109,5°; $Kp._{10}$ 239°. — *4-Brom-4'-aminobenzophenon*, $C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Aus 4-Brom-4'-nitrobenzophenon in Essigsäure mittels $SnCl_2$ + HCl. Krystalle aus A. oder Essigester, F. 196,5°; $Kp._{15}$ 279° unter geringer Zers. Wird bei 2tägigem Kochen mit alkoh. KOH fast gar nicht angegriffen. — *3,3'-Diaminobenzophenon*, $Kp._{11}$ 285° fast ohne Zers. Geht bei 2tägigem Kochen mit alkoh. KOH teilweise in *3,3'-Diaminobenzhydrol* (F. 128,5°) über. — *3-Brom-3,3'-diaminobenzhydrol*, $H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4Br$. Bei 2tägigem Kochen von 4-Brom-3,3'-diaminobenzophenon mit alkoh. KOH. Fast farblose Krystalle aus wss. A., F. 110,5°. Wird beim Kochen mit alkoh. KOH nur spurenweise verändert. — *4,4'-Dichlor-3,3'-diaminobenzhydrol*, $C_{13}H_{12}ON_2Cl_2$. Bei 2tägigem Kochen von 4,4'-Dichlor-3,3'-diaminobenzophenon mit alkoh. KOH. Krystalle aus W., F. 118,5°. Bleibt beim Kochen mit alkoh. KOH unverändert. — *4,4'-Dibrom-3,3'-diaminobenzophenon*, $H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot C_6H_3Br \cdot NH_2$. Schm. bisweilen bei 168°, nach dem Erstarren bei 178,5—179°. — *4,4'-Dibrom-3,3'-diaminobenzhydrol*, $C_{13}H_{13}ON_2Br_2$. Bei 2tägigem Kochen des 4,4'-Dibrom-3,3'-diaminobenzophenons mit alkoh. KOH. Schwach gefärbte Nadeln aus wss. A., F. 126°. Wird bei 2tägigem Kochen mit alkoh. KOH fast gar nicht verändert. — Das 4,4'-Dibrom-3,3'-diaminobenzophenon wird in alkoh. Suspension durch Natriumamalgam nicht reduziert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2243—62. 21/10. [16/8.] Leiden. Lab. f. org. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.

P. J. Montagne, *Über die Nitrierung des 4-Brom- und 4-Chlorbenzophenons.* (Vgl. das vorhergehende Ref.) Bei der Nitrierung des 4-Brombenzophenons mit wasserfreier Salpetersäure entstehen *4-Brom-3,3'-dinitrobenzophenon* (I.) als Hauptprod., *4-Brom-3,2'-dinitrobenzophenon* (II.) als Nebenprod. u. *4-Brom-3,4'-dinitrobenzophenon* (III.) als geringeres Nebenprod. Das Hauptprod. I. wird auch als Hauptprod. bei der Nitrierung des 4-Brom-3-nitrobenzophenons und ferner auf folgendem Wege erhalten: Brombenzol + 3-Nitrobenzoylchlorid —→ x-Brom-3'-nitrobenzophenon (A) —→ Nitrierung des x-Brom-3'-nitrobenzophenons. Hieraus ergibt sich für das Hauptprod. I. die oben angegebene Konstitution u. für das Bromnitroderivat A die des *4-Brom-3'-nitrobenzophenons.* Das Nebenprod. II. ist identisch mit dem bei der Nitrierung des 4-Brom-3-nitrobenzophenons entstehenden Nebenprod. u. dem auf folgendem Wege gewonnenen Hauptprod.: Brombenzol + 2-Nitrobenzylchlorid —→ x-Brom-2'-nitrodiphenylmethan —→ x-Brom-2'-nitrobenzophenon (B) —→ Nitrierung des x-Brom-2'-nitrobenzophenons. Demnach liegt

in dem Nebenprod. II. das 4-Brom-3,2'-dinitrobenzophenon u. in dem Bromnitroderivat B das *4-Brom-2'-nitrobenzophenon* vor. Das Nebenprod. III. ist identisch mit der auf folgendem Wege als Hauptprod. gewonnenen Verb.: Brombenzol + 4-Nitrobenzoylchlorid —→ x-Brom-4'-nitrobenzophenon (C) —→ Nitrierung des x-Brom-4'-nitrobenzophenons. Die Stellung der zweiten Nitrogruppe in dem auf letzterem Wege gewonnenen x-Bromdinitrobenzophenon wird dadurch bewiesen, daß diese Verb. bei der Reduktion mit Natriumamalgam u. A. ein Diaminobenzhydrol liefert, das mit dem auf folgende Weise erhaltenen *3,4'-Diaminobenzhydrol* identisch ist: Nitrobenzol + 4-Nitrobenzylalkohol —→ 3,4'-Dinitrodiphenylmethan —→ 3,4'-Dinitrobenzophenon —→ 3,4'-Diaminobenzophenon —→ 3,4'-Diaminobenzhydrol. Für das Nebenprod. III. ergibt sich demnach die Konstitution des 4-Brom-3,4'-dinitrobenzophenons u. für das Bromnitroderivat C die des *4-Brom-4'-nitrobenzophenons.* Für die den obigen Bromderivaten entsprechenden Chlorverbb. gelten die gleichen Schlüsse.

4-Brom-2'-nitrobenzophenon, $C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_3$. Man setzt 2-Nitrobenzylchlorid, Brombenzol u. $AlCl_3$ in CS_2 bei 60° um u. oxydiert das Chlornitrodiphenylmethan in Essigsäure mit CrO_3. Krystalle aus A., F. 156°; $Kp._{11}$ 248°. — *4-Brom-3,2'-dinitrobenzophenon*, $O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus 4-Brom-2'-nitrobenzophenon mittels wasserfreier Salpetersäure unter Wasserkühlung. Krystalle aus A., F. 150°; schm. nach dem Erstarren bei 143,5°; wl. in A. — *4-Brom-3'-nitrobenzophenon*, $C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus 3-Nitrobenzylchlorid, Brombenzol u. $AlCl_3$ bei 80—90° neben 2(?)-Brom-3'-nitrobenzophenon. Krystalle aus A., F. 109,5°; $Kp._{11}$ 254°. — *2(?)-Brom-3'-nitrobenzophenon*, $C_{13}H_8O_3NBr$. Krystalle aus A., F. 81,5°. — *4-Brom-3,3'-dinitrobenzophenon*, $C_6H_3Br(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus 4-Brom-3'-nitrobenzophenon mittels wasserfreier Salpetersäure unter Kühlung. Krystalle aus Toluol, F. 178°. — *4-Brom-3,3'-diaminobenzophenon*, $H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Aus 4-Brom-3,3'-dinitrobenzophenon in Essigsäure mittels $SnCl_2$ + HCl. Krystalle aus wss. A., F. 98—99°. — *3,3'-Diaminobenzhydrol.* Aus 4-Brom-3,3'-dinitrobenzophenon in sd. A. mittels Natriumamalgam. — *4-Brom-3,4'-dinitrobenzophenon*, $C_6H_3Br(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus 4-Brom-4'nitrobenzophenon mittels wasserfreier Salpetersäure unter Kühlung. Hellgelbe Nadeln aus Bzl., rhombisch — bipyramidal, 1,6350 : 1 : 1,288 (JAEGER), F. 134,5°; schm. nach dem Erstarren bei 139,5°. — *4-Brom-3,4'-diaminobenzophenon*, $C_{13}H_{11} \cdot ON_2Br$. Aus 4-Brom-3,4'-dinitrobenzophenon in Essigsäure mittels $SnCl_2$ + konz. HCl. Krystalle aus A., F. 164°. — *4-Chlor-2'-nitrobenzophenon*, $C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Man setzt 2-Nitrobenzylchlorid mit Chlorbenzol u. $AlCl_3$ in CS_2 bei 60° um und oxydiert das Reaktionsprod. in Essigsäure mit CrO_3. Krystalle aus A., F. 151,9°; $Kp._{11}$ 236°. — *4-Chlor-3,2'-dinitrobenzophenon*, $O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus 4-Chlor-2'-nitrobenzophenon mittels wasserfreier Salpetersäure unter Kühlung. Krystalle aus A., F. 123,5°. — *4-Chlor-3'-nitrobenzophenon*, $C_{13}H_8O_3NCl$. Aus 3-Nitrobenzoylchlorid, Chlorbenzol u. $AlCl_3$ bei 80—100° neben 2(?)-Chlor-3'-nitrobenzophenon. Krystalle aus A., F. 90,5°; $Kp._{13}$ 247°. — *2(?)-Chlor-3'-nitrobenzophenon*, $C_{13}H_8O_3NCl$. Krystalle aus PAe.; F. 71,5°. — *4-Chlor-3,3'-dinitrobenzophenon*, $C_{13}H_7O_5N_2Cl$. Aus 4-Chlor-3'-nitrobenzophenon mittels wasserfreier Salpetersäure unter Kühlung. Krystalle aus Toluol, F. 166°. — *4-Chlor-3,4'-dinitrobenzophenon*, $C_{13}H_7O_5N_2Cl$. Aus 4-Chlor-4'-nitrobenzophenon mittels wasserfreier Salpetersäure unter Kühlung. Krystalle aus A., F. 137°. Schm. nach dem Erstarren bisweilen vollständig bei ca. 122° oder bei ca. 124—126°, bisweilen aber bei dieser Temp. nur halb, wird dann während des Erhitzens wieder fest und schmilzt schließlich bei ca. 137°, manchmal auch bei ca. 135,5°, dann und wann auch bei niedrigerer Temp. Durch Lösen in Bzl. und Impfen in 4-Chlor-3,4'-dinitrobenzophenon (F. ca. 124°) erhält man Krystalle. die ebenfalls bei ca. 124° ganz oder teilweise schmelzen u. sich ebenso verhalten wie

die Verb. vom F. 137°, wenn diese geschmolzen war. — *4-Chlor-3,4'-diaminobenzophenon*, $H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Aus dem 4-Chlor-3,4'-dinitrobenzophenon in Essigsäure mittels $SnCl_2$ + HCl. Krystalle aus A., F. 164,5°. — *3,4'-Diaminobenzhydrol*, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Aus 3,4'-Diaminobenzophenon oder aus 4-Brom-3,4'-diaminobenzophenon oder aus 4-Chlor-3,4'-diaminobenzophenon in siedendem Alkohol mittels Natriumamalgam. Krystalle aus verdünnlem Alkohol verwittern beim Trocknen im Dampftrockenschrank; F. (nach dem Trocknen) 123,75°. Geht bisweilen beim Umlösen in Alkohol oder beim Fällen der salzsauren Lsg. mit Ammoniak in ein amorphes, in A. unl. Prod. über. — Bei der Nitrierung des 4-Brombenzophenons mittels wasserfreier Salpetersäure unter Kühlung entstehen 4-Brom-3,3'-dinitrobenzophenon, 4-Brom-3,2'-dinitrobenzophenon und 4-Brom-3,4'-dinitrobenzophenon, die durch fraktionierte Krystallisation aus A. bezw. Bzl. getrennt werden. — *4-Brom-3-nitrobenzophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Br \cdot NO_2$. Aus 4-Brom-3-nitrobenzoylchlorid, Bzl. u. $AlCl_3$ in CS_2 bei 55—60°. Hellgelbe, flache Nadeln oder primatische Krystalle, rhombisch-bipyramidal, 1,5453 : 1 : 0,3847 (JAEGER); F. 113,25°; $Kp._{16}$ 251°. Gibt mit wasserfreier Salpetersäure unter Kühlung 4-Brom-3,3'-dinitrobenzophenon u. 4-Brom-3,2'-dinitrobenzophenon. — Bei der der Nitrierung des 4-Chlorbenzophenons mittels wasserfreier Salpetersäure entstehen 4-Chlor-3,3'-dinitrobenzophenon, 4-Chlor-3,2'-dinitrobenzophenon u. 4-Chlor-3,4'-dinitrobenzol, die durch fraktionierte Krystallisation aus A. bezw. Bzl. getrennt werden. — *4-Chlor-3-nitrobenzophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. Aus 4-Chlor-3-nitrobenzoylchlorid, Bzl. u. $AlCl_3$ bei 70—85°. Kurz prismatische, hellgelbe Krystalle, rhombisch-bipyramidal, 0,9363 : 1 : 0,5740 (JAEGER); F. 105,5°; $Kp._{13}$ 235°. Gibt bei der Nitrierung mit wasserfreier Salpetersäure 4-Chlor-3,3'-dinitrobenzophenon u. 4-Chlor-3,2'-dinitrobenzophenon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2262—76. 21/10. [16/8.] Leiden. Lab. f. org. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.

Ch. Courtot, *Untersuchungen in der Reihe der Fulvene.* (Schluß von S. 907.) V. Beziehungen zwischen der Farbe und Konstitution der KW-stoffe. Vf. hat diese Beziehungen in Bestätigung der THIELEschen Lehre von der Färbung der Fulven-KW-stoffe eingehend studiert und zu diesem Zweck die Absorptionsspektren des *Äthyl-*, *Diäthyl-*, *Phenyl- und Diphenylbenzofulvens*, des *p-Oxy-*, *p-Methoxy-*, *Methylendioxy- und p-Dimethylaminophenylbenzofulvens*, des *Diphenylbenzofulvanols*, *Diphenyldihydrobenzofulvanols*, *Diphenylisobenzofulvans und Diphenyldihydrobenzofulvens* unter gleichen Versuchsbedingungen in alkoh. Lsg. in bezug auf Lage und Intensität der Linien miteinander verglichen. Die Ergebnisse dieser Unterss. lassen sich wie folgt zusammenfassen. Die Färbung der KW-stoffe hängt nicht, wie bisweilen angenommen wird, von gewissen besonderen Verkettungen, sondern lediglich von der Anhäufung der konjugierten Doppelbindungen ab. Gewisse Gruppen steigern indessen die Eigenschaften dieser Doppelbindungen, u. zwar gehören hierzu alle Verkettungen, welche die Zahl der Konjugationen der Doppelbindungen u. deren D. vergrößern. Es sind dies u. a. die Ringsysteme des Fulvens, Chinodimethans und Perylens.

Diese Anschauungen über die für das Auge sichtbaren Färbungen der KW-stoffe gelten auch für andersartig gefärbte Körper. So sind Hexatrien, Bzl. und Fulven nach der obigen Auffassung des Vfs. sämtlich gefärbt, und zwar ist das Bzl. stärker gefärbt als das Hexatrien, weil im ersteren die Zahl der Konjugationen 3, im letzteren nur 2 beträgt, während die D. ($^3/_4$) in beiden Fällen die gleiche ist. Das Fulven ist wiederum stärker gefärbt als das Bzl., weil bei gleicher Zahl der Konjugationen (3) die D. im Fulven eine größere ($^3/_3$) als im Bzl. ($^3/_4$) ist. Der Einfluß des konjugierten Systems macht sich auch bei anderen Eigenschaften, so

beim natürlichen und magnetischen Drehungsvermögen, beim Diamagnetismus und bei der Mol.-Refr., bemerkbar. Diese Eigenschaften werden durch die konjugierten Systeme verstärkt. (Ann. Chim. et Phys. [9] **5**. 195—224. März-April.) DÜSTERBEHN.

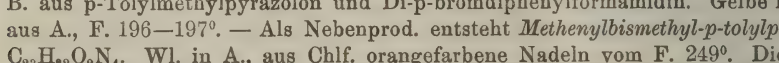
S. Hilpert, *Über die Löslichkeit von Naphthalin in Ammoniak, eine gelegentliche Ursache für Naphthalinverstopfungen.* (Journ. f. Gasbeleuchtung **59**. 290—91. 27/5. — C. **1916**. I. 886.) PFLÜCKE.

Emil Fischer und **Osman Nouri**, *Synthese des Phloretins.* Das Phlorrhizin, dessen physiologische Bedeutung als Diabeticum bekannt ist, ergibt bei der Säurehydrolyse Traubenzucker und Phloretin. Letzteres zerfällt bei der alkalischen Hydrolyse in Phloroglucin und Phloretinsäure = p-Hydrocumarsäure. Die Synthese des Phloretins, die bislang an der Schwierigkeit, das Phloretinsäureradikal in den Phloroglucinkern einzuführen, scheiterte, gelingt unter Benutzung der HOESCHschen Darstellung von Ketoderivaten des Phloroglucins mittels der Nitrile (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1122.; C. **1915**. II. 598). Es wurde zunächst das Phloretinsäurenitril mit dem Phloretinsäureamid dargestellt durch Behandeln des acetylierten Amids aus Phosphorchloriden. Das Nitril wurde in Äther mit Phloroglucin und etwas Chlorzink gelöst und ein Strom gasförmiger Salzsäure in der Kälte eingeleitet. Das in Form seines Sulfats isolierte Ketimid zerfällt beim Erwärmen seiner wss. Lsg. auf 100° unter Abscheidung eines krystallinischen Stoffes, der z. T. aus der Acetylverb. des Phloretins besteht. Die Verseifung mit k. Alkali ergibt das Phloretin, das sich mit dem natürlichen identisch erwies.

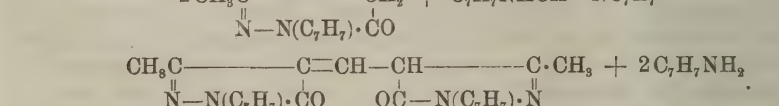
Experimentelles. Die *Phloretinsäure* wird aus käufl. Phlorrhizin nach CREMER und SEUFFERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2565; C. **1912**. II. 1652) dargestellt. — *Phloretinsäureäthylester* durch Kochen der äthylalkoholischen Lsg. der Säure mit etwas H_2SO_4, siedet unzersetzt im Vakuum. $Kp._{18}$ 193°. Erstarrt beim Stehen oder Impfen zu einer strahlig krystallinischen Masse vom F. 43—44°. Von unangenehm beißendem Geschmack. — *Phloretinsäuremethylester*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$ aus trockenem Methylalkohol mit konz. H_2SO_4 in der Druckflasche nach 4 Stdn. bei 80°. $Kp._{17}$ 186—187°; F. 40—41° (korr.). Große, dünne Tafeln. Mit Ausnahme von Petroläther ll. in den organ. Lösungsmitteln. In W. schw. l., l. in Alkali. — *Phloretinsäureamid*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$. Die methylalkohol. Lsg. des Methylesters wird nach der Sättigung mit NH_3-Gas in der Kälte im Autoklaven 20 Std. auf 100° erhitzt. Druck bis 25 Atm. Ausbeute 74% d. Th. F. 127—128° (korr.). Ll. mit A., Aceton und warmem Essigäther, z. schwer l. in Ä., Bzl., Chlf. Aus h. W., worin es ll., krystallisiert es in langen Prismen. — *Acetylphloretinsäureamid*, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$. Aus dem Amid in trockenem Pyridin mit Essigsäureanhydrid. F. nach geringem Sintern 133—134° (korr.). Ll. in w. A. und Essigäther, schwerer in Xylol, viel schwerer in Ä. und fast unl. in Petroläther. Mikroskopisch langgestreckte Prismen. Nicht alkalisch. — *Acetylphloretinsäurenitril*, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. Aus dem acetylierten Amid in Chloroformlösung mit Phosphoroxychlorid am Rückflußkühler. $Kp._{0,25—0,3}$ 170—175°, farbloses, dickes Öl. Ausbeute 60—70% des angewandten Amids. — Synthetisches *Phloretin*. 2 g Phloroglucin und 3 g Acetylphloretinsäurenitril werden mit 0,7 g trockenem Chloramid in Äther gelöst, trockene HCl eingeleitet und in Kältemischung gestellt. Trennung in zwei Schichten, von denen die untere fest wird. Sie wird durch verd. H_2SO_4 in das Sulfat verwandelt, das krystallinisch erstarrte. Beim Erhitzen in wss. Lsg. scheidet sich das Acetylderivat aus, das unter Abschluß von Luft mit n. Natronlauge (3 Mol.) verseift, das *Phloretin* ergibt. F. zwischen 257—264°. Löslichkeit des synthetischen Prod. in Ä. bei 21°: 0,81 in 100 g, des natürlichen 0,78 g

in 100 g. Schw. l. in w. Chlf. und Bzl., z. l. in h. Eg. Die alkohol. Lsg. gibt mit Eisenchlorid rotviolette Färbung. Überschüssiges $AgNO_3$ in ammoniakal. Lsg. gibt farblosen amorphen Nd., der beim Erwärmen schwarz wird. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1916**. 982—89. 27/7.) FRANCK.

F. B. Dains, H. R. O'Brien und **C. L. Johnson**, *Über die Reaktionen der Formamidine.* Teil V. *Über einige Pyrazolonderivate.* (Teil IV.: DAINS, MALLEIS, MEYER, Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 970; C. **1913**. II. 1287.) Es sind weitere experimentelle Beweise für den Reaktionsverlauf bei der Einw. von substituierten Formamidinen mit Körpern, die eine Methylengruppe enthalten, beigebracht. Der allgemeine Verlauf der Rk. ist:



4-m-Toluidomethylen-1-p-tolyl-3-methyl-4-pyrazolon, $C_{19}H_{19}ON_3$ = I. B. durch Kochen äquimolekularer Mengen p-Tolylmethylpyrazolon mit Di-m-tolylformamidin bei 150°. Zur Entfernung gebildeten m-Toluidins wird mit verd. HCl behandelt. Aus A. goldgelbe Krystalle vom F. 122°. — *4-o-Toluidomethylen-1-p-tolyl-3-methyl-5-pyrazolon*, $C_{19}H_{19}ON_3$. Aus A. gelbe Nadeln, F. 176,5°. — *1-p-Tolyl-3-methyl-4-o-äthoxyanilido-5-pyrazolon*, $C_{20}H_{21}O_2N_3$. B. aus p-Tolylmethylpyrazolon und Di-o-phenetidylformamidin auf dem Wasserbade. Aus A. kanariengelbe Nadeln vom F. 133°. — *1-p-Tolyl-3-methyl-4-p-bromanilidomethylen-5-pyrazolon*, $C_{18}H_{16}O_3N_3Br$. B. aus p-Tolylmethylpyrazolon und Di-p-bromdiphenylformamidin. Gelbe Krystalle aus A., F. 196—197°. — Als Nebenprod. entsteht *Methenylbismethyl-p-tolylpyrazolon*, $C_{23}H_{22}O_2N_4$. Wl. in A., aus Chlf. orangefarbene Nadeln vom F. 249°. Die gleiche Verb. resultiert durch Erwärmen von 1 Mol. p-Tolylmethylpyrazolon mit 2 Mol. Di-m-tolylformamidin unter gleichzeitiger B. von m-Toluidin:



Methenyenlbis-1-o-tolyl-3-methyl-5-pyrazolon, $C_{23}H_{22}O_2N_4$. B. aus o-Tolyl-3-methylpyrazolon und Di-p-chlordiphenylformamidin. Aus A. orangefarbene Nadeln vom F. 190°. Die gleiche Verb. resultiert aus o-Tolyl-3-methylpyrazolon u. o-Ameisensäureester bei 120°, woraus die Analogie des Verhaltens dieser Körperklasse gegen o-Ameisensäureester u. die Formamidine folgt (vgl. DAINS, BROWN, Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1153; C. **1910**. I. 18). Bessere Ausbeuten wurden erhalten durch Erhitzen der Komponenten in Xylol oder Cerosin. Aus 1-o-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon sind mit Formamidinen erhalten: *1-o-Tolyl-3-methyl-4-anilidomethylen-5-pyrazolon*, $C_{18}H_{17}ON_3$. Rotbraune Krystalle vom F. 140°. — *1-o-Tolyl-3-methyl-4-m-xylidomethylen-5-pyrazolon*, $C_{20}H_{21}ON_3$. Gelbe Nadeln, F. 232°. — *1-o-Tolyl-3-methyl-4-o-äthoxyanilidomethylen-5-pyrazolon*, $C_{20}H_{21}O_2N_3$. Gelbe Krystalle aus A., F. 160°. — *1-o-Tolyl-3-phenyl-4-anilidomethylen-5-pyrazolon*, $C_{23}H_{19}ON_3$. B. durch Kochen von 1-o-Tolyl-3-phenyl-5-pyrazolon (aus o-Tolylhydrazin und Benzoylessigester) und Diphenylformamidin in Xylol. Aus A. hellgelbe Nadeln vom F. 169°. — *1-o-Tolyl-3-phenyl-4-m-xylidomethylen-5-pyrazolon*, $C_{25}H_{23}ON_3$. Analog mit Di-m-xylylformamidin herstellbar. Aus A. gelbe Krystalle vom F. 142°. — *1-o-Tolyl-3-phenyl-4-p-chloranilidomethylen-5-pyrazolon*, $C_{23}H_{17}ON_3Cl$. Gelbe Krystalle, F. 181°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-o-äthoxyanilidomethylen-5-pyrazolon*, $C_{19}H_{19}O_2N_3$. Gelbe Nadeln, F. 170°.

B. aus 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und Di-o-äthoxyphenylformamidin auf dem Wasserbade. — *1-Phenyl-3-methyl-4-m-xylidomethylen-5-pyrazolon*, $C_{19}H_{19}ON_3$. Goldgelbe, in A. wl. Nadeln, F. 173°. — Das *Hydrochlorid*, $C_{19}H_{19}ON_3 \cdot HCl$, bildet eine weiße M. vom F. 189—190°. — *4-Anilidomethylen-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon* vom F. 154° (DAINS, BROWN, l. c.) gibt ein *Hydrochlorid*, $C_{17}H_{15}ON_3 \cdot HCl$, vom F. 186°. In alkoh. Lsg. mit HCl gekocht, wird in geringer Menge Methenylbismethylphenylpyrazolon (F. 180°) gebildet. — *Methenyl-4,4-bis-1-o-tolyl-3-phenyl-5-pyrazolon*, $C_{33}H_{28}O_2N_4$. B. durch Erwärmen von 4-Anilidomethylen-1-o-tolyl-3-phenyl-5-pyrazolon mit alkoh. KOH oder durch Erwärmen von 1 Mol. o-Ameisensäureester und 2 Mol. 1-o-Tolyl-3-phenyl-5-pyrazolon auf 120°. Aus Gasolin orangefarbene Krystalle vom F. 179°. Swl. in A. — *1-Phenyl-3-methyl-4-m-nitroanilidomethylen-5-pyrazolon*, $C_{17}H_{14}O_3N_4$. B. durch Kondensation von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon mit Di-m-nitrodiphenylformamidin in kochendem Cerosin. Aus A. gelbe Nadeln vom F. 175°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-p-nitroanilidomethylen-5-pyrazolon*, $C_{17}H_{14}O_3N_4$. Aus A. orangegelbe Nadeln vom F. 170°. — *4-Anilidomethylen-1-o-tolyl-3-phenyl-5-pyrazolon* gibt in Eg. mit 1 Mol. Brom ein *Dibromid*, $C_{23}H_{19}ON_3Br_2$ vom F. 238°; in A. wird HBr unter B. von *4-p-Bromanilidomethylen-3-phenyl-1-o-tolyl-5-pyrazolon*-$C_{23}H_{18}ON_3Br$, gelöst. B. auch aus 3-Phenyl-1-o-tolyl-5-pyrazolon u. Di-p-brom-diphenylformamidin in kochendem Cerosin. Gelbe Nadeln vom F. 142—143°. Ll. in A. — *4-m-Bromanilidomethylen-3-phenyl-1-o-tolyl-5-pyrazolon*, $C_{23}H_{18}ON_3Br$, F. 148 bis 150°. — Das *Dibromid* aus *4-o-Äthoxyanilidomethylen-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, $C_{19}H_{19}O_2N_3Br_2$, hat den F. 203°. In A. wird *Methenylbismethylphenylpyrazolon*, $C_{31}H_{18}O_2N_4$, vom F. 179° gebildet. — 1-o-Tolyl-3-phenyl-4-anilidomethylen-5-pyrazolon gibt mit 1 Mol. Br in Chlf. ein gelbes Bromadditionsprod. vom F. 238°. Mit A. und Pyridin resultiert *Methenyl-4,4-bis-1-o-tolyl-3-phenyl-5-pyrazolon* vom F. 181°, identisch mit dem oben beschriebenen Prod. — *1-p-Bromphenyl-3-phenyl-5-pyrazolon*, $C_{15}H_{11}ON_2Br$. B. durch Erwärmen von Bromphenylhydrazin u. Benzoylessigester in A. Aus A. weiße Nadeln vom F. 154—155°. — *1-p-Bromphenyl-3-phenyl-4-benzal-5-pyrazolon*, $C_{22}H_{15}ON_2Br$. B. aus dem vorstehenden Pyrazolon und Benzaldehyd bei 120°. Schöne, scharlachfarbene, unl. Krystalle, wl. in Pyridin. — *1-p-Bromphenyl-3-phenyl-4-anilidomethylen-5-pyrazolon*, $C_{22}H_{16}ON_3Br$. B. aus dem obigen Pyrazolon und Diphenylformamidin. Aus A. kleine, gelbe Nadeln vom F. 188°. — *Methenylbis-1-p-bromphenyl-3-phenyl-5-pyrazolon*, $C_{31}H_{20}O_2N_4Br_2$. B. aus dem Pyrazolon und o-Ameisensäureester. Rötlichgelbe Nadeln aus Pyridin, worin es wl. ist, in den anderen Lösungsmitteln unl.

Pyrazolsynthesen. Wie früher (DAINS, BROWN, l. c.) beschrieben, reagieren Anilidomethylenderivate des Typus $\begin{matrix} RC{=}O \\ R'C{=}CHNHR \end{matrix}$ in ihrer tautomeren Form mit Hydrazinen unter B. substituierter Pyrazole:

$$\begin{matrix} RC{-}OH \\ R'CH{=}CH{=}NR \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ NHR \\ | \\ H_2N \end{matrix} = RNH_2 + \begin{matrix} HC{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}CR \\ \| \qquad\quad | \\ N{-}NH(R){-}CR \end{matrix}.$$

Der Äthylester der Benzoylessigsäure gibt mit Di-o-phenetidylformamidin bei Wasserbadtemp. das *o-Äthoxyanilid der o-Äthoxyanilidomethylenbenzoylessigsäure*, $C_{36}H_{35}O_4N_3$ = II. Weiße Krystalle aus A., F. 176°. — Durch Erhitzen mit Phenylhydrazon auf 120° wird Phenetidin abgespalten unter B. des *o-Äthoxyanilids*

I. $\begin{matrix} CH_3{-}C{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}C{=}CHNHC_7H_7 \\ \| \qquad\qquad\quad | \\ N{-}N(C_7H_7){\cdot}CO \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} C_6H_5COC{=}CHNHC_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ CONHC_6H_4OC_2H_5 \end{matrix}$

der 1,5-Diphenyl-4-pyrazolcarboxylsäure, $C_{24}H_{21}O_2N_3$ = III. Aus verd. A. kleine

Nadeln vom F. 118°. — *o-Äthoxyanilidomethylendiäthylmalonat*, $C_{16}H_{21}O_5N = C_2H_5 \cdot OC_6H_4NHCH \cdot C{=}(COOC_2H_5)_2$. B. aus Di-o-phenetidylformamidin und Malonsäureester. Aus 60%ig. A. lange Nadeln vom F. 66—67°. — *1-o-Tolyl-3-methyl-4-monobrom-5-pyrazolon*, $C_{11}H_{11}ON_2Br$. B. durch Bromieren des Pyrazolons in Eg. Aus A. gelbe Krystalle vom F. 116°. — *1-o-Tolyl-3-phenyl-4-monobrom-5-pyrazolon*, $C_{16}H_{13}ON_2Br$. Aus A. braungelbe Nadeln vom F. 110°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1510—17. Aug. [31/5.] Lawrence. Univ. of Kansas. Dept. of Chem.) STEINHORST.

III. $\begin{array}{l} HC\text{———}CCONHC_6H_4OC_2H_5 \\ \quad\| \qquad\qquad\quad \| \\ NN(C_6H_5)\text{—}C(C_6H_5) \end{array}$

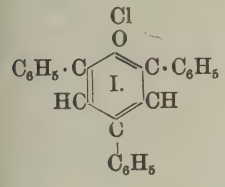
W. Dilthey und **E. Last**, *Über die Einwirkung von Arylmagnesiumhalogeniden auf Dicarbonsäuren.* Die Vff. haben vor längerer Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2641. 3775; C. **1904**. II. 529. 1399) gezeigt, daß bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Malonester nicht das theoretische Endprod., ein Diol, sondern nur ein Ketonalkohol, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$, entsteht. Infolge der Neigung dieser Verb. zur Ketonspaltung oder zur Wasserabspaltung konnte weder Acetylderivat, nach Oxim oder Phenylhydrazon erhalten werden, vielmehr entstehen entweder Derivate des Benzophenons und Acetophenons oder der durch Wasserabspaltung gebildeten Phenylchalkons.

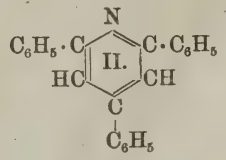
Phenyl-7-chalkon, $C_{21}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(C_6H_5)_2$. Aus dem Ketonalkohol, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$, mit w. Eg. und einigen Tropfen konz. H_2SO_4. Prismatische Tafeln oder hellgelbe Nadeln, F. 89° (korr.), unl. in W., zll. in allen übrigen Lösungsmitteln. Rotgelb l. in konz. H_2SO_4. Addiert kein Brom, wohl aber Chlor unter B. eines komplizierteren Prod. — *Oxim*, $C_{21}H_{17}ON$. Farblose Nadeln aus A., F. 141—147° unscharf. — *Phenylhydrazon*, $C_{27}H_{22}N_2$. Gelbes, krystallinisches Pulver. Primatische Tafeln aus Lg., F. 225—226° (korr.). — *Semicarbazon*, $C_{22}H_{19}ON_3$. Schüppchen aus A., F. 176° (korr.) Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Phenylmalonsäureester entsteht nicht der entsprechende Ketonalkohol, sondern es findet anscheinend die Wasserabspaltung schon bei dieser Rk. statt, und es entsteht eine *Verb.* $C_{33}H_{26}O = (C_6H_5)_2C : C(C_6H_5) \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ (?). Gelbliche Nädelchen aus Methylalkohol, F. 153° (korr.). Bordeauxrot l. in konz. H_2SO_4. (Journ. f. prakt. Chem. [2] **94**. 49—52. 26/9. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

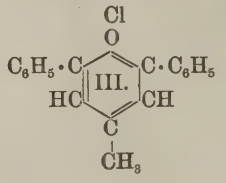
Walther Dilthey, *Über Pyryliumverbindungen.* Bei den Verss. zur bequemeren Darst. des Diphenylphenacylcarbinols (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2639; C. **1904**. II. 529) (vgl. vorsteh. Ref.) wurden aus den wss. Auszügen gefärbte Salze erhalten, welche sich als Pyryliumsalze erwiesen. Während die von BAEYER untersuchten Salze des aliphatisch substituierten Pyryliumringes farblos sind, bildet der aromatisch substituierte Pyryliumring farbige, intensiv fluorescierende Salze. Besonders leicht zugänglich ist das Eisensalz des *Triphenylpyryliumchlorids* (I.), das mit Ammoniak leicht in das entsprechende Triphenylpyridin (II.) übergeht. Analog läßt sich ein *Diphenylmethylpyryliumsalz* (III.) erhalten und in *Diphenyl-2,6-methyl-4-pyridin* (IV.) überführen. Aus den Pyryliumsalzen erhält man mit stickstofffreien Alkalien die entsprechende farblose Pseudobase. Diese Carbinolbase hat offenbar ringförmige Struktur; so hat das Triphenylpyranol die Konstitution V., geht aber, z. B. bei der Einw. von Semicarbazid, leicht in das entsprechende Diketon (VI.) über. Für die Richtigkeit der angenommenen Formulierung spricht die Tatsache, daß das normale Pikrat des Triphenylpyryliums lebhaft rot, das saure Pikrat dagegen nur gelb gefärbt ist. Dem entsprechend ist für die Benzopyryliumsalze die von DECKER und v. FELLENBERG vorgeschlagene Formel VII. zu bevorzugen.

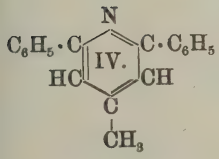
Experimentelles. *Triphenyl-2,4,6-pyrylchlorid* (I.). Das Eisensalz entsteht

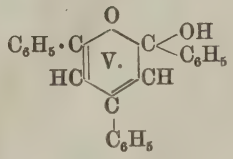
aus Acetophenon, Benzaldehyd und sublimiertem Eisenchlorid oder festem Eisenchloridhydrat in Essigsäureanhydrid. Das Eisensalz entsteht auch aus Benzalacetophenon, Acetophenon und sublimiertem Eisenchlorid in Essigsäureanhydrid. — Fe-Salz, $C_{23}H_{17}OCl,FeCl_3$. Gelbrote Nadeln aus feuchtem Aceton + Bzl., F. 277° (korr.), swl. in trockenem, ll. in feuchtem Aceton. — *Triphenyl-2,4,6-pyranol-2*, $C_{23}H_{18}O_2$ (V.). Aus Triphenylpyrylchlorideisenchlorid in wss. Suspension mit Natriumacetat. Farblose Nadeln aus Pyridin + W. oder aus Lg., F. 119° (korr.), unl. in W., ll. in Ä., Bzl., Pyridin, wl. in A. Die Lsg. in Eg. fluoresciert schwach, die in konz. H_2SO_4 kräftig blaugrün, besonders beim Verdünnen. — Pt-Salz des *Triphenyl-2,4,6-pyrylchlorids*, $(C_{23}H_{17}OCl)_2PtCl_4$. Gelber Nd., F. 225—226° (korr.). —

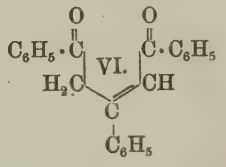


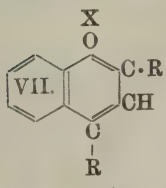


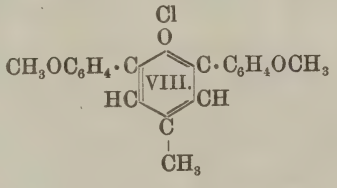












Triphenylpyrylpikrate, $C_{29}H_{19}O_8N_3 = C_{23}H_{17}O\cdot OC_6H_2(NO_2)_3$. Gelbrote Nadeln aus Eg., tiefrote Prismen aus Aceton, F. 226—227°. — $C_{35}H_{22}O_{15}N_6 = C_{23}H_{17}O\cdot OC_6H_2(NO_2)_3$, $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 186—187° (korr.). Verliert beim Waschen mit Eg., Aceton oder Ä. 1 Mol. Pikrinsäure. — *Triphenyl-2,4,6-pyridin*, $C_{23}H_{17}N$ (II.). Aus Triphenylpyranol in sd. Methylalkohol beim Einleiten von NH_3. Krystalle aus A., F. 138,5° (korr.). Erstarrt beim Abkühlen bei 125°. — Triphenylpyranol liefert mit Semicarbazidhydrochlorid in Pyridin das *Disemicarbazon des Δ^2-1,3,5-Triphenylpenten-1,5-dions*, $C_{25}H_{24}O_2N_6 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5):CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_5$. Weiße Nädelchen aus Pyridin + W., F. 225° (korr.) unter Gasentw. und Braunfärbung, wl. in den meisten Lösungsmitteln. Konz. H_2SO_4 färbt gelbrot und löst gelb. — *Methyl-4-diphenyl-2,6-pyrylchlorid*, $C_{18}H_{15}OCl$ (+ $1H_2O$?) (III.). Das Eisensalz entsteht aus Acetophenon u. sublimiertem Eisenchlorid in Essigsäureanhydrid. Das freie Chlorid entsteht aus dem Eisensalz mit Salzsäure. Nadeln aus Chlf., F. 125—126° unter Zers. Die Lsg. in W. oder konz. H_2SO_4 fluoresciert schwach bläulich. Die Lsg. in Chlf. färbt Papier blauviolett. — $C_{18}H_{15}OCl,FeCl_3$. Gelbbraune Spieße aus Essigsäureanhydrid + Eg. oder Ä., F. 175° (korr.). Die Lsg. in W. und konz. H_2SO_4 fluoresciert schwach bläulich. Das vorstehend beschriebene Eisensalz liefert mit verd. Ammoniak bei gewöhnlicher Temp. *Methyl-4-diphenyl-2,6-pyridin*, $C_{18}H_{15}N$ (IV.). Farblose, igelförmig angeordnete Spieße aus Lg., F. 72—73°. — $C_{18}H_{15}N,HNO_3$. Weiße Nadeln aus W. + HNO_3, wl. in W., F. 185° (korr.). — *Pikrat*, $C_{18}H_{15}N,C_6H_3O_7N_3$. Gelbe

Nädelchen, F. 212—213° (korr.). — *Methyl-4-di-p-anisyl-2,6-pyrylchlorid* (VIII.). Das Eisensalz entsteht aus p-Methoxyacetophenon und sublimiertem Eisenchlorid in Essigsäureanhydrid. — Eisensalz, $C_{30}H_{19}O_3Cl,FeCl_3$. Braune, bläulich schimmernde Nädelchen. Braungelbe, vierkantige Prismen aus Aceton + Bzl., F. 179—180° (korr.) zu dunkelbrauner Fl. Konz. H_2SO_4 löst gelb, mit starker gelbgrüner Fluorescenz. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **94**. 53—76. 26/9. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)

POSNER.

G. von Weisse und **Meyer-Lévy**, *Bestimmung der Dissoziationskonstante einiger Alkaloide.* Die Best. dieser Konstanten ist schwierig, weil die Basen im allgemeinen CO_2 aus der Luft anziehen u. mancherlei Verunreinigungen enthalten. Diese Fehlerquellen treten weniger hervor, wenn man zur Best. der Dissoziationskonstanten die Neutralisationskurven benutzt, die man erhält, wenn man das Leitvermögen bei allmählichem Zusatz von S. zu der freien Base verfolgt. In demselben Sinne gut brauchbar sind auch die Verschiebungskurven, die das Leitvermögen als Funktion der Menge von starker Basis (NaOH) darstellen, die man dem Salze der schwach basischen Alkaloide zusetzt. Vf. gibt ausführliche Rechenbeispiele für die erstere Methode im Falle einsäuriger Basen ohne Hydrolyse der Chlorhydrate, mit schwacher u. mit starker Hydrolyse derselben. Ebenso wird die Rechnung für zweisäurige Basen durchgeführt, von denen das Spartein als einziges Beispiel untersucht wurde. Die Verschiebungskurven zeigen einen charakteristisch verschiedenen Verlauf nach der Größe der Dissoziationskonstante. Bestimmt wurden die Konstanten für *Piperidin*, *Coniin*, *Conhydrin*, *Piperin*, *Strychnin*, *Brucin*, *Kodein*, *Narcein*, *Pilocarpin*, *Atropin*, *Hyoscyamin*, *Theophyllin*, *Kaffein*, *Spartein*, *Lupinin*, *Colchicin*, *Emetin*. (Journ de Chim. physique **14**. 261—84. 30/9.)

BYK.

Loup, *Pharmakodynamische Studie über das Pelletierin.* Bei subcutaner Injektion wirkt *Pelletierinsulfat* in einer Dosis von 0,11 g, *Isopelletierinsulfat* in einer solchen von 0,15 g, *Methylpelletierinsulfat* in einer solchen von 0,09 g, *Pseudopelletierinsulfat* in einer solchen von 0,25—0,30 g auf Meerschweinchen pro kg Körpergewicht tödlich. Diese Werte lassen keinerlei Schlüsse auf den Grad der anthelminthischen Wrkg. zu. — Das Pelletierin ruft beim Frosch eine stufenweise zunehmende Lähmung nach Art der Curarewrkg. hervor. Außerdem ist eine Steigerung der Reflexe zu beobachten, die bis zu Krämpfen gehen kann. Muskelzusammenziehungen nach Art der Veratrinwrkg. treten nicht auf. Bei Warmblütern ruft Pelletierin eine Erregung des Nervensystems hervor, die in einer Steigerung der Reflexe und in Krämpfen zum Ausdruck kommt und bald durch eine stufenweise zunehmende Lähmung der Muskeln verdeckt wird. Der Tod tritt infolge Stillstandes der Atmung ein. Der Blutdruck fällt gleich nach der Injektion ein wenig, steigt aber dann und nimmt erst im Augenblick des Atmungsstillstandes wieder ab. Der Herzschlag wird allgemein verlangsamt. Die Atmung wird gleich nach der Injektion herabgesetzt u. nimmt ständig weiter ab. Die anthelminthische Wrkg. des Pelletierins dürfte im allgemeinen durch die lähmende Wrkg. dieses Alkaloids ihre Erklärung finden. (Rev. méd. Suisse romande; Schweiz. Apoth.-Ztg. **54**. 476—78. 31/8. Genf. Therap. Lab. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

J. Bougault, *Über die Dioxytriazine. Synthese der in 4-Stellung alkylierten Derivate des Semicarbazids.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Journ. Pharm. et Chim. s. C. **1914**. II. 716; **1915**. I. 1126; II. 414; **1916**. II. 742.) Nachzutragen ist folgendes. Die *Dioxytriazine* lassen sich in alkoh. Lsg. in Ggw. von Phenolphthalein titrieren und verhalten sich hierbei wie einbasische SS. Versucht man aber, die Titration zur Best. des Mol.-Gew. zu benutzen, so findet man stets zu hohe Werte, ein Beweis dafür, daß das in der alkoh. Lsg. entstandene

Alkalisalz teilweise dissoziiert ist, die Acidität der Dioxytriazine demnach eine sehr geringe sein muß. In der Tat werden die Salze der Dioxytriazine bereits durch CO_2 zers. Die Na-Salze sind häufig in W. wl., vor allem in Ggw. von überschüssigem Alkali. — Monobenzylester des *Benzyldioxytriazins*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_3H(C_6H_5 \cdot CH_2)O_2N_3$. F. 161°, schwerer l. als der Dibenzylester. Dibenzylester des Benzyldioxytriazins, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5 \cdot CH_2)_2O_2N_3$. F. 108°, wl. in Ä., l. in Chlf. u. Bzl. Monoäthylester des Benzyldioxytriazins, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_3(C_2H_5)O_2N_3$. F. 117°. Der Diäthylester wurde nicht in krystallinischer Form erhalten. — *Dimethyläthyldioxytriazin*, liefert bei der Einw. von Na-Hypobromit die *Verb.* $(CH_3)_3C \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle, beginnen sich bei 210° unter teilweiser Sublimation zu zers., l. in Ä. und Chlf., wird durch Zn und Essigsäure zum *Amid*, $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. große, glänzende Blättchen, F. 132°, reduziert. (Ann. Chim. et Phys. [9] **5**. 317 bis 345. Mai—Juni.) DÜSTERBEHN.

John Mellanby, *Die Darstellung und Zusammensetzung von Caseinogen.* Unter *Caseinogen* wird im nachfolgenden das hauptsächlich vorkommende Protein der frischen Milch verstanden. *Säurecaseinogen* ist das durch S. ausgefällte Eiweiß, *Casein* das durch proteolytische Fermente und Ca-Salze ausgefällte Eiweiß. Das Caseinogen kann aus der Milch durch Alkoholfällung dargestellt werden. Das Protein bildet eine milchweiße Lsg. in W., die alle Eigenschaften des Milcheiweißes hat. Vergleichende Analysen von Caseinogen und Säurecaseinogen zeigen, daß Caseinogen aus einem Proteinkomplex und Ca-Phosphat besteht, und zwar enthalten ca. 3500 g Caseinogen 1 Grammolekül Tricalciumphosphat. Der Phosphorgehalt des Säurecaseinogens zeigt, daß ungefähr 1 Grammatom P in ca. 3400 Säurecaseinogen enthalten ist. 6 Grammoleküle von Essigsäure (entsprechend 1 Grammmolekül Ca-Phosphat) fällen Säurecaseinogen aus ca. 3500 g Caseinogen. Diese Beziehungen legen den Schluß nahe, daß das Proteinmolekül des Säurecaseinogens ungefähr 3400 g wiegt, weiter, daß das Caseinogen aus einer Komplexverb. von einem Proteinmolekül und einem Molekül Tricalciumphosphat besteht, und daß die Fällung des Säurecaseinogens durch Essigsäure nach der Gleichung erfolgt: Protein, $Ca_3(PO_4)_2 + 6H\bar{A} =$ Protein, $6H\bar{A} + Ca_3(PO_4)_2$. (Biochem. Journ. **9**. 342—50. Sept. [10/8.] 1915. St. Thomas's Hospital.) FRANCK.

Wilhelm Biltz, *Über den osmotischen Druck der Kolloide.* VI. Mitteilung. *Über den osmotischen Druck der Gelatine.* Nach Verss. von **Günther Bugge** und **Ludwig Mehler**. (Vgl. V.: Ztschr. f. physik. Ch. **83**. 683; C. **1913**. II. 1013.) Folgende *Gelatine*sorten wurden untersucht: eine harte Emulsionsgelatine („Trockenplattengelatine"), nach den Verff. von SADIKOFF, FAUST, MOERNER und DHÉRÉ u. GORGOLEWSKI gereinigte Gelatinen, und vier technische Gelatinesorten. Der Aschengehalt dieser Gelatinen betrug 1,4% (Trockenplattengelatine), 0,25% (nach SADIKOFF), 0,62% (nach DHÉRÉ u. GORGOLEWSKI), 0,063% (nach FAUST), 2,7% (nach MOERNER), 1,55, 2,03, 2,25, 2,4% (technische Gelatinen). Die qualitative Analyse der Asche von Trockenplattengelatine ergab als Hauptbestandteile Calcium und Phosphorsäure, als Nebenbestandteile Fe, Mg, Cl, SO_4, CO_3 und Alkali. Die nach dem früher beschriebenen Osmometerverf. ausgeführten Messungen des osmotischen Druckes (bei 20°) zeigten ein mehr oder weniger rasches Sinken des Drucks nach Überschreiten eines Maximums (infolge des Alterns der Lsgg.). Aus der um die capillare Steighöhe korrigierten maximalen Steighöhe p (in cm Wassersäule) berechnete sich das „Mol.-Gew." M (es handelt sich hier um Molekularaggregate, nicht um Moleküle im chemischen Sinn) nach der Formel $M = \frac{846 \cdot T \cdot \%\text{-Geh.}}{p}$. Aus den Messungen ergab sich zunächst,

daß der osmotische Druck von verd. Gelatinelsgg. dem Gesetze von BOYLE und MARIOTTE leidlich genau gehorcht. Der Absolutwert der Molekulargröße wird durch die sehr verschiedene und zum Teil sehr stark eingreifende Vorbehandlung der Gelatine verhältnismäßig wenig beeinflußt. Er war im Mittel (die Abweichungen betrugen 10—20%) bei Trockenplattengelatine 10900, bei Gelatine nach SADIKOFF 11000, bei Gelatine nach FAUST 15500, bei Gelatine nach MOERNER 5500 (hier wirkt die Anwesenheit von Alkali stark verkleinernd). Die Molekulargröße der technischen Muster (18500—5650) fällt mit ihrer technischen Güte. Die Zähigkeiten nahmen während der Verss. ohne Ausnahme zu. Das Mol.-Gew. der Gelatine ist von PAAL (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 1235) nach der Siedemethode zu 878—960, von PROCTER (vgl. Journ. Chem. Soc. London **105**. 313; C. **1914**. I. 1587) zu 900 ermittelt worden; demnach würden die Molekularaggregate guter Gelatine in den Lsgg. der vorliegenden Unterss. aus rund zehn Einzelmolekülen bestehen. — Die Bestimmung der Goldzahlen der Gelatinesorten ließ ihr Altern deutlich erkennen; die Schutzwrkg. sinkt in einer frisch hergestellten Lsg. zunächst sehr merklich, dann aber nur allmählich. Die minderwertigen Gelatinen zeigen an sich schlechten Goldschutz, der sich in 5 Tagen noch sehr beträchtlich verringert. Allgemein läßt sich über den Zusammenhang zwischen Molekulargröße; Goldzahl und Zähigkeit sagen, daß die Zähigkeit mit zunehmender Teilchengröße wächst, und die Goldzahl, wo sie sich bestimmen läßt, mit zunehmender Teilchengröße sinkt. Abweichend verhält sich die nach dem Verf. von MOERNER gereinigte Gelatine.

In einem Anhang wird über die osmotische Prüfung eines *Eiweißes* aus *Pferdeserum* berichtet. Aus den auf die Anfangszeit 0 extrapolierten Steighöhen berechneten sich die Molekulargrößen 50000 u. 57000, während die Zugrundelegung der maximalen Steighöhe im einen Fall eine Molekulargröße von etwa 32000 ergeben würde. (Ztschr. f. physik. Ch. **91**. 705—21. 10/10. [26/7.] 1914. Clausthal i. H., Bergakademie. Chem. Lab.) BUGGE.

Physiologische Chemie.

Th. Bokorny, *Anhäufung von Fett in Pflanzenzellen, speziell Hefe.* Die Ergebnisse der Unterss. des Vfs. über die Fettanreicherung in der Hefezelle, über die N-Ernährung der Hefe usw. sind bereits an anderer Stelle referiert (vgl. S. 409). Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. **1915**. 305—49.) SCHÖNFELD.

Elfriede Jülp, *Über das angebliche Vorkommen von Bakterien in den „Wurzelknöllchen" der Rhinanthaceen.* Weder an Melampyrum, noch an Alectorolophus konnten neben den Haustorien Bildungen gefunden werden, die den Knöllchen der Leguminosen analog sind. Im Gewebe des Haustorialknopfes von Melampyrum und Alectorolophus sind Körnchen und Stäbchen zu sehen, die aber die Zellen nicht so einheitlich füllen, wie bei Leguminosenknöllchen. Eiweißrkk. gelingen bei gefüllten Haustorien vorzüglich. Das Haustorium ist demnach mit Stoffen eiweißartiger Natur ausgefüllt. Kulturverss. auf Nährböden ergaben ein negatives Resultat. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **34**. 427—39. 28/9. Pflanzenphysiol. Inst. Univ. Wien.) SCHÖNFELD.

J. G. Mateer und **E. K. Marshall jr.**, *Der Ureasegehalt gewisser Bohnen unter besonderer Berücksichtigung der Jackbohne.* Die Jackbohne (Canavalia ensiformis) enthält nahezu 15mal mehr *Urease* als die Sojabohne; dabei enthält der Extrakt der Jackbohne erheblich weniger feste Substanz als der der Sojabohne. Die Spezifizität des Extrakts für Harnstoff ist in beiden Fällen die gleiche. Zur Best. oder

Beseitigung des Harnstoffs im Urin ist die Urease der Jackbohne besonders zu empfehlen. (Journ. of Biol. Chem. **25**. 297—305. Juni. [29/4.]. Baltimore. Pharmacol. Lab. JOHNS HOPKINS Univ.) RIESSER.

J. Grüß, *Die Kalkwurzeln von Woltersdorf.* In der Nähe von Woltersdorf (Mark) fand Vf. eine mit Wurzelstücken durchsetzte Sandschicht, die mit dickem Kalkmantel durchsetzt waren. Die Kalkzylinder enthielten nur Wurzeln von *Pinus sylvestris* und *Betula alba.* Die äußere Hülle dieser *Kalkwurzeln* ist aus Sand und Kalk zusammengesetzt. Den größten Teil der Grundmasse nahmen völlig verkalkte Zellen ein (näheres im Original). Einige der Wurzeln sind von einem Mycorhizamantel umschlossen, dessen Gewebe gleichfalls verkalkt war. Der Pilz, dessen Überreste sich auf das ganze verkalkte Wurzelgewebe erstrecken, ist wahrscheinlich Trametes radiciperda. Das Gewebe von Wurzeln, die von einem Kalkmantel umschlossen, aber nicht verkalkt waren, war enzymatisch stark abgebaut. Die Tracheidenmembran dieser Wurzeln war stark abgetragen. In den aus Hemicellulose bestehenden Zellhäuten zeigte sich die hydrolytische Veränderung durch folgende Anzeichen: Das Lichtbrechungsvermögen war verändert. Unterschiede zeigten sich bei Anwendung von Jodreagenzien. Die Polarisation war herabgesetzt. Die Speicherung von Farbstoffen ist eine andere. — Aus den Röhren der Berliner Wasserleitung stammende *Kalksinterschichten* enthielten Carexrhizome und einige Fadenlagen. In den Zellen fanden sich keine Kalkkrystalle. Vf. untersuchte noch verschiedene *Kalktuffe* (Verkalkungen von Moosen, Protonema u. a.). Im Innern der Zellen waren keine Kalkkrystalle zu entdecken. — In einer Anzahl Kalkwurzeln wurde der Kalkmantel entfernt, wonach die zerkleinerten Wurzelteile mit W. übergossen wurden. Dazu wurden Holzschnitte einer rezenten Kiefernwurzel gegeben. Nach einigen Monaten krystallisierten aus der Fl. $CaCO_3$. Krystalle, die sich an den Schnitten ausscheiden. Die Schnitte waren korrodiert. An mehreren Verss. wurde festgestellt, daß die Extrakte aus den Kalkwurzeln holzlösend wirkten, und zwar ähnlich, wie Diastase auf Stärke. Die Wirksamkeit der Lsgg. übertraf die aller anderen vom Vf. auf *Cytase* untersuchten Extrakte. Die Cytase wird in den Kalkwurzeln durch Trametes, Penicillium spec., Alternaria tenuis und vielleicht noch durch Bakterien abgeschieden. Die Kalkwurzeln besitzen ein hohes geologisches Alter, da ihr Gewebe teilweise carbonisiert ist. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **34**. 456—69. 28/9. [23/7.].) SCHÖNFELD.

Gertrud Woker, *Der Formaldehyd als Diastasemodell. Ein Beitrag zur Theorie der Diastasewirkung.* Wie bei Anlagerung von H_2O_2 zur peroxydartigen Verb. I. der Formaldehyd als Peroxydase- und Katalasemodell dienen kann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1024; C. **1914**. I. 1769), so bei Anlagerung von H_2O zu dem unbeständigen Hydrat II. als Modell für Diastasen, die ja nach den Unterss. von GRÜSS von Peroxydasen nicht getrennt werden können. Die vorläufigen Verss., zum Teil unter Mitwirkung von **Maggi**, der mit der weiteren Ausarbeitung beschäftigt ist, ausgeführt, ergaben, daß 1. nach Behandlung von Stärkelösungen mit verschieden starken CH_2O-Lsgg. bei 38° die Rk. auf Zusatz von J-Lsg. von der anfänglichen Blaufärbung über die den verschiedenen Stufen des Stärkeabbaus entsprechenden Farben schließlich ganz verschwindet, 2. mit CH_2O-Verdünnungen und Alkali versetzte Stärkelsgg. bei Erhitzen im Wasserbad sich gelb bis braun färben, 3. auf Zusatz von konz. H_2SO_4 zu CH_2O-haltigen Stärkelsgg. der charakteristische Geruch nach verbranntem Zucker auftritt. Kontrollen mit Ameisensäure statt CH_2O fielen negativ aus. Gegen die Annahme von B. einer Verb. zwischen Stärke u. CH_2O, die durch die beobachtete

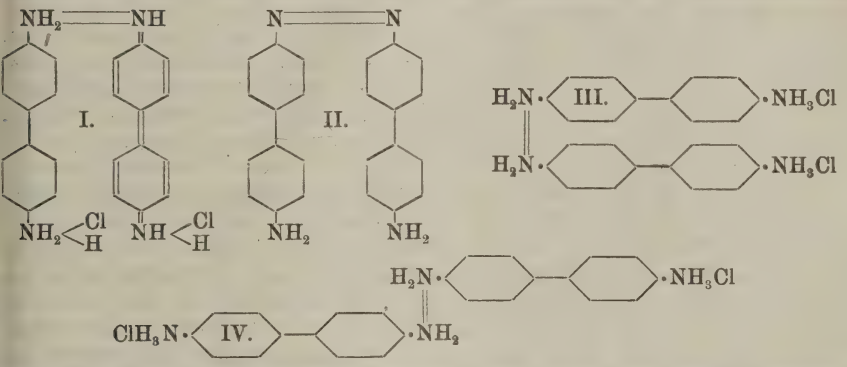
I. $H_2C<^{O\cdot OH}_{O\cdot H}$ II. $H_2C<^{OH}_{OH}$

Zunahme der Viscosität nahegelegt wird, sprechen MAGGIS bisherige Beobachtungen über die Gefrierpunktserniedrigung und die Gewinnung eines gelben, osazonähnlichen Nd. (F. ca. 180°) aus Formaldehydstärkegemischen mittels $C_6H_5NH \cdot NH_2$. Schließlich wird auf eine Mitteilung von SOMLÓ u. LÁSZLÓFFY (Österr. Chem.-Ztg. **7**. 126; C. **1904**. I. 1365) hingewiesen, nach der CH_2O, sonst ein heftiges Enzymgift, bei 2—5% die Diastase nicht schädigt, sondern ihre Wirkung beschleunigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2311—18. 21/10. [3/8.] Bern. Inst. f. Physik.-chem. Biologie d. Univ.) SPIEGEL.

Gertrud Woker, *Die Theorie der Benzidinoxydation in ihrer Bedeutung für Peroxydaseuntersuchungen.* Alle Arbeiten über Peroxydasen, die mit Hilfe von Benzidin ausgeführt werden, verlangen ein Studium des Oxydationsmechanismus dieser Substanz. Es kann nach den Arbeiten von WILLSTÄTTER und seinen Mitarbeitern, von KEHRMANN, SCHLENK und KNORR in wesentlichen Pnnkten als aufgeklärt gelten. Danach gibt Benzidin, wie die Amine und Phenole der Monophenylreihe (mit p-ständigen Substituenten), Oxydationsprodukte verschiedenen Grades, die sich durch ihre Färbung unterscheiden; holo-Chinoide sind gelb, meri-Chinoide blau gefärbt. Die merichinoiden Verbb. können die halbchinoiden Chinhydrone sein, die in ihrem Molekül je einen Chinon- (bezw. Chinonimid-) und einen Phenol- (bezw. Amin-) Komplex enthalten; sie können aber diese beiden Komponenten auch in einem anderen Verhältnis aufweisen. So besitzen die $^1/_3$-chinoiden WURSTERschen Salze zwei Aminkomplexe und einen Chinoniminkomplex, die $^2/_3$-chinoiden umgekehrt einen Aminkomplex und zwei Chinoniminkomplexe. Die Färbekraft nimmt ab vom $^1/_3$-chinoiden Salz an, das tiefblau ist, während die $^2/_3$-chinoiden nur schwach blau und die holochinoiden, wie gesagt, gelb sind.

Von näherer Bezeichnung der Bindung zwischen Amin- und Iminkomponenten haben WILLSTÄTTER, sowie SCHLENK abgesehen, da hier die Wrkg. von Partialvalenzen angenommen wurde. Dies ist aber bei den Chinonimiden nicht notwendig, weil in der 5-Wertigkeit des N die notwendige Voraussetzung zum Zustandekommen von Hauptbindungen gegeben ist. Verschiedene Beobachtungen, die Vf., zum Teil bei Unters. der Benzidinreaktion des Blutes durch KJÖLLERFELDT, gemacht hat, können nur durch Konstitutionsformeln gedeutet werden. So ergibt die Formulierung des halbchinoiden Benzidinblaus nach dem Typus des von SCHLENK untersuchten meri-Dichlorditoluchinondiimoniumchlorids auf den Chinhydronkomplex 2 Moleküle HCl. Nimmt man je eine Amino- und Iminogruppe als Träger dieser HCl, so blieben je eine mit ungesättigtem (3-wertigen) N, und es ist begreiflich, daß sich diese untereinander binden. So gelangt man zur Formel I. Für diese spricht folgendes: 1. Das Optimum der Reaktionsfähigkeit des Benzidins bei Neutralisieren des Dichlorhydrats mit so viel NaOH, daß auf 1 Molekül Benzidin 1 Molekül HCl kommt (**Kjöllerfeldt**; das gleiche dürfte für das von BACH bei der Oxydation von p-Phenylendiamin festgestellte Optimum Säure : Base = 0,5 : 1 gelten). — 2. Die Formel erklärt die ungemein leichte Zerstörbarkeit des gefärbten Prods. durch SS. und Basen. — 3. Sie erklärt den leichten Zerfall in ein vollständiges Reduktions- oder ein vollständiges Oxydationsprod. durch entsprechende Reagenzien. — 4. Sie erklärt am zwanglosesten das Auftreten eines roten Farbstoffes gerade in den aktivsten Benzidinlösungen, da diesem nach KALB die Konstitution eines Azofarbstoffes zuzuschreiben ist und ein solcher (II.) sehr leicht daraus hervorgehen kann. — 5. Sie kann das Auftreten der Farbe im merichinoiden Zustand und ihre Abnahme bei Übergang in den holochinoiden auf Grund der Theorie von LIEBERMANN und KOSTANECKI erklären. — Die Einwendungen MADELUNGS gegen die Auffassung der Farbsalze als partiell-chinoide Verbb. werden erörtert und im Einklang mit PICCARD verworfen.

Viele Aktivierungen und Paralysierungen durch SS. und Basen bei Peroxydaseversuchen mit Benzidin, die man einer Beeinflussung des Ferments zuschreibt, sind vielmehr auf Beeinflussung des Benzidins zurückzuführen. Von solchen Einflüssen wurden die folgenden näher festgestellt: Chemische Aktivität (Oxydation, Zers. beim Erhitzen), Krystallform und Löslichkeit des Benzidinum hydrochloricum hängen von der Art seiner Herst. ab. Unzersetzt schmelzende Krystalle des Salzes sind von geringer Farbenaktivität, unter starker Schwärzung sich zersetzende dagegen farbenaktiv. Die Farbenaktivität eines Präparates steht ferner in umgekehrtem Verhältnis zu seiner Löslichkeit. Die Lsgg. unterliegen beim Stehen einer Autoaktivierung, und vorhandener Bodenkörper zeigt mit jedem neuen Aufguß von W. Zunahme der Aktivität. Die in den beiden letzten Sätzen erwähnten Erscheinungen sind eine Folge hydrolytischer Spaltung. Je mehr HCl dadurch in die Lsg. gelangt, desto ungünstiger liegen die Bedingungen für die Überführung des Benzidins in Benzidinblau. Wl. Präparate sind dementsprechend aktiv, ll. inaktiv, weil die hydrolytische Spaltung nur den gelösten Anteil betrifft. Das Maximum der Farbenaktivität kann durch unmittelbaren Zusatz von Alkali zum Benzidindichlorhydrat bis zur Wegneutralisation von 1 HCl pro Molekül erreicht werden und ebenso durch Zusatz von HCl zur Base bis zu diesem Punkte. Vielleicht ist dies mit der B. von Doppelmolekülen in Zusammenhang zu bringen, die schon das Ringsystem des Chinhydrons enthalten, und daher besonders leicht der Oxydation verfallen. Von diesem könnte sich eine cis- (III.) u. eine trans-Form (IV.) bilden. Die erste



würde die B. des Benzidinblaus begünstigen. Die trans-Form könnte den unzersetzt schmelzenden, schwer oxydablen, daher die Aktivität herabsetzenden Anteil mancher Benzidinpräparate darstellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2319—37. 21/10. [3/8.]. Bern. Inst. f. Physikal.-chem. Biologie der Univ.) SPIEGEL.

Frank B. Headley, E. W. Curtis und **C. S. Scofield**, *Einwirkung von Natriumsalzen des Bodens auf das Pflanzenwachstum.* Es sollten Versuche angestellt werden, um zu bestimmen, bis zu welchen Gehalten an Salz salzhaltige Ländereien noch den Anbau von Halmfrüchten ermöglichen. Da Na-Salze am häufigsten vorkommen und am gefährlichsten sind, wurden die Versuche damit, und zwar mit Na-Carbonat, -Dicarbonat, -Chlorid und -Sulfat angestellt. Dazu wurden gewöhnliche Wassergläser mit 300 g lufttrockenem Boden gefüllt; die Salze wurden in Form von Lsgg. zugesetzt, aufsteigend bis zu solchen Mengen, die jedes Wachstum verhinderten. Dann wurde der Boden mit destilliertem W. durchfeuchtet. Jedes Glas wurde mit sieben Weizenkörnern bepflanzt und bis zum Aufgehen der Saat mit einer Glasglocke bedeckt, danach täglich gewogen u. Verlust an W. ergänzt. Nach 15—18 Tagen wurden die Weizenpflänzchen am

Boden abgeschnitten u. sofort gewogen; der Boden der gleichartig beschickten Gläser wurde gemischt, getrocknet u. der Gehalt an wasserlöslichen Salzen bestimmt. Es ergab sich, daß nur ein Teil der einem Boden bei Topfverss. zugesetzten Salze dem Boden wieder durch W. entzogen werden kann, wahrscheinlich infolge Absorption durch den Boden. Dieser Verlust war bei Na-Carbonat u. -Sulfat größer als bei Na-Chlorid. Bei Na-Carbonat insbesondere war die Absorption in feinem, an organischen Stoffen reichem Boden größer als in Sand. Die Grenze, bis zu welcher von den Pflanzen ein Gehalt des Bodens an Salz ertragen wurde, wird eher von der Menge des Salzes bestimmt, die dem Boden wieder entzogen werden kann, als von der Gesamtmenge des zugefügten Salzes. Na-Carbonat u. -Dicarbonat können sich gegenseitig vertreten u. es scheint die Giftigkeit der Bodenlsg. von der Menge der Base abzuhängen, ohne Rücksicht auf die Art der S. Die Menge der wiedergewinnbaren Salze, die bei der Hälfte der Weizensamen Wachstum verhinderte, wurde bei den Verss. gefunden zu: Für Carbonat oder Dicarbonat 0,04% des Trockengewichtes des Bodens, für Chlorid 0,16%, für Sulfat 0,35%. Das Keimen des Weizens wurde verhindert von 0,13% Carbonat oder Dicarbonat, 0,52% Chlorid u. 0,56% Sulfat in wiedergewinnbarer Form. (Journ. of Agric. Research **6**. 857—69. 28/8.) RÜHLF.

Hildegarde C. Germann, *Die Verteilung des Phosphors in der Thymusnucleinsäure.* Nach LEVENE und JACOBS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1027; C. **1911**. I. 1862) wird die Hefenucleinsäure durch verd. Schwefelsäure in der Weise zerlegt, daß zunächst, wie unter der Wrkg. von Fermenten, die vier Mononucleotide entstehen, aus denen sie zusammengesetzt ist. Von diesen bleiben bei fortgesetzter Hydrolyse die Pyrimidinmononucleotide unverändert, während die Purinmononucleotide unter Abspaltung von Phosphorsäure weiter völlig zerlegt werden. Es entspricht daher das Verhältnis des freien P_2O_5 zur gesamten Phosphorsäure dem Verhältnis des Purin-N zum Gesamt-N.

Nimmt man an, daß das für die Hefenucleinsäure geschilderte Verhalten allen Nucleinsäuren eigen ist, daß also stets unter verlängerter Einw. verd. Schwefelsäure nur die Phosphorsäure der Purinmononucleotide abgespalten wird, so ließe sich aus dem Verhältnis des freigemachten zum gesamten P_2O_5 das Verhältnis der vorhandenen Purin- zu den Pyrimidingruppen feststellen, ebenso auch der Grad etwaiger Verunreinigungen. In letzterem Fall würde der Index keine ganze Zahl sein.

Die Anwendung des Verfahrens auf die *Thymusnucleinsäure* zeigt, daß $^1/_3$ des Gesamt-P_2O_5 leicht abgespalten wird, $^2/_3$ fest gebunden bleiben. Die Zahl der P-Atome in der Thymusnucleinsäure ist also durch 3 teilbar, und die bisherige Annahme, daß es sich um ein Tetranucleotid von analoger Zus. wie die Hefenucleinsäure handle, muß in Zweifel gezogen wird. (Journ. of Biol. Chem. **25**. 189—94. Juni. [4/4.]. Baltimore. Lab. of Physiol. Chem. JOHNS HOPKINS Univ.) RIESSER.

Toyojiro Kato, *Der Einfluß von Alkalien auf das Verhältnis von Oxydation und Reduktion des Blutes.* Das Verhältnis, in welchem arterielles Blut seinen Sauerstoff aufgibt bei niedriger O_2-Tension, oder venöses Blut Sauerstoff aufnimmt bei hohen O_2-Tensionen ist in bemerkenswerter Weise von der Ggw. kleiner Alkalimengen abhängig. Die Oxydation wird beschleunigt, und die Reduktion verlangsamt. Die Zugabe von $^1/_{200}$ Mol. NaOH setzt bei Zimmertemp. die Geschwindigkeit der Blutreduktion auf 0,78 im Durchschnitt seines Normalwertes herab und die der Oxydation um 1,2 bis 1,3 herauf. Diese Werte sind reziprok. Die Einflüsse von Alkalien (NaOH, $NaHCO_3$) auf die Reduktion und Oxydation steigen mit steigender Konzentration bis über $^1/_{50}$-molar. Die Verzögerung der Reduktion scheint bis zu einer Konzentration höher als $^1/_{50}$-molar. zu fallen. In äquimoleku-

laren Konzentrationen haben NaOH und Na_2CO_3 gleichen Effekt. Das gleiche gilt für Na_2HPO_4 und $NaHCO_3$, doch ist ihre Wrkg. geringer als die von NaOH und Na_2CO_3. Beim Kaninchen ist der Einfluß der CO_2, die im oxydierenden Gas im Betrage der Alveolarluft enthalten ist, auf das Oxydationsverhältnis kompensiert durch die Zugabe von NaOH zwischen $^1/_{200}$ und $^1/_{100}$-molar. Blut von Tieren verschiedener Spezies zeigt verschiedene Oxydations- und Reduktionsverhältnisse. Bei Tieren der gleichen Spezies sind sie im allgemeinen gleich. (Biochem. Journ. **9**. 393—411. Sept 1915. [24/8.] Cambridge.) FRANCK.

N. S. Stern, *Faktoren, welche die Koagulationszeit des Blutes beeinflussen.* VIII. *Der Einfluß gewisser Metalle und des elektrischen Stromes.* (VII. Mitteilung vgl. MENDENHALL, Amer. Journ. Physiol. **38**. 33; C. **1915**. II. 1081.) Die Verss., an Blut von belgischen Hasen nach einem Verf. von CANNON und MENDENHALL angestellt, ergaben eine erhebliche Verminderung der Gerinnungszeit, wenn der in das Blut eintauchende Draht aus Al, statt aus Cu, besteht. Eine noch erheblichere Verminderung trat ein, wenn der Draht als positiver Pol benutzt und 1—2 Milliampère Elektrizität durchgesandt wurde; Al bedingt hier eine weitere Verminderung gegenüber Cu, Fe dagegen eine Verlängerung von mehr als 125%. Meistens, besonders bei Stromdurchgang, ist das Gerinnsel um den Al-Draht stärker und von normalerer Farbe als das um Cu-Draht. (Amer. Journ. Physiol. **40**. 186 bis 193. 1/4. [31/1.] HARVARD medical school. Lab. f. Physiologie.) SPIEGEL.

A. O. Gettler und **Willis Baker**, *Chemische und physikalische Analyse des Blutes in 30 normalen Fällen.* An 30 gesunden Personen wurden in je 70 ccm der Vene entnommenen Blutes 28 Beatst. chemischer Bestandteile u. physikalischer Konstanten mittels Mikromethoden ausgeführt. Es wurden untersucht: Vom Blut: Trockenrückstand, koagulable und nichtkoagulable N-haltige Bestandteile, Ammoniak-N, Harnstoff-N, Rest-N, Harnsäure, Kreatin u. Kreatinin, Chloride, Glucose, Fett, Cholesterin, Leitfähigkeit, $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration, Zahl der roten und weißen Blutkörperchen, Volumen der Blutkörperchen, Hämoglobingehalt, WASSERMANNsche Rk.; vom Plasma: Reservealkali, Chloride, N; vom Serum: D., Gefrierpunkt, Leitfähigkeit, Brechung, N. Die Beatst. des nicht koagulablen N, sowie die der Fette und Cholesterine wurden vereinfacht. Von den Befunden, deren Einzelheiten tabellarisch wiedergegeben sind, sind folgende bemerkenswert. Die Werte für Nichteiweiß-N sind mit durchschnittlich 30—45 mg pro 100 ccm Blut höher, als von früheren Untersuchern gefundene. Das gleiche gilt vom Harnstoff-N (15 bis 25 mg). Harnsäure kann bis zu 3,0 mg in 100 ccm normalen Blutes erreichen. Sehr gering ist die Menge des Kreatinins mit 0,1 mg und weniger in 100 ccm Blut gegenüber durchschnittlich 3—6,5 mg Kreatin. Cholesterin wurde mikrocolorimetrisch bestimmt (30—60 mg in 100 ccm Blut); für seine Best. mit und neben dem Fett braucht Vf. nur 5 ccm Blut. Für die Best. der Leitfähigkeit wird eine kleine Glaszelle beschrieben. Betreffs der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Biol. Chem. **25**. 211—22. Juni. [6/4.] New York. Lab. of Pathol. Chem., Dep. of Pathol., Bellevue Hospital.) RIESSER.

Walter G. Karr und **Howard B. Lewis**, *Eine vergleichende Studie über die Verteilung von Harnstoff im Blut und den Geweben bestimmter Wirbeltiere mit besonderer Berücksichtigung der Henne.* Für eine Reihe von *Wirbeltierarten* ist der normale *Harnstoffgehalt* des Blutes und der Gewebe zusammengestellt. Bei den Wirbeltieren, bei denen Harnstoff das Endprod. des N-Stoffwechsels darstellt, enthalten die Nieren den meisten Harnstoff, der Gehalt des Blutes, sowie der anderen Gewebe an Harnstoff ist ungefähr der gleiche. Hennen, denen Alanin eingeführt

ist, zeigen keine Erhöhung des Harnstoffgehaltes, weder im Blut, noch in den Geweben, woraus folgt, daß Harnstoff keine Stufe des intermediären Stoffwechsels der Aminosäuren bei der Henne darstellt. Die Nieren der Henne haben den gleichen Harnstoffgehalt wie die anderen Gewebe, woraus folgt, daß Harnstoff in keiner beträchtlichen Menge im Nierensekret der Henne vorhanden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1615—20. August. [5/6.] Urbanas. Univ. of Illinois. Lab. of Physiological Chem.) STEINHORST.

Wladimir N. Markoff, *Experimentelle Studien über das Wesen der Paraagglutination.* In porösen Hülsen (Stücken kleinster Chamberlandkerzen, an beiden Enden mit Kollodium elasticum verklebt) in die Bauchhöhle von Meerschweinchen eingeführte Kulturen von *Bacterium coli* ändern, wenn die Tiere mit anfangs abgetöteten, dann steigend vollvirulenten Kulturen von Typhus- und Flexnerbacillen immunisiert werden, ihre antigenen Eigenschaften nicht anders, als ohne diese Erreger bei Kontrolltieren. Sie ändern unter dem Einfluß der tierischen Körpersäfte in beiden Fällen weder die morphologischen, noch die kulturellen oder biologischen Eigenschaften, sondern bleiben in ihrem Artcharakter genau so unverändert, wie sie ursprünglich aus dem Darme herausgezüchtet wurden. Zwar lassen sich bzgl. der agglutinogenen, bezw. agglutinablen Substanz manche Veränderungen feststellen, die Kulturen rufen aber, als Antigen im Tierkörper benutzt, die Auslösung streng spezifischer Agglutinine hervor, die von heterologen Artmikroorganismen nicht agglutinatorisch beeinflußt werden. Ebensowenig werden Colibakterien, die den Körpersäften der durch Typhus- oder Flexnerbacillen immunisierten Tiere im Tierkörper ausgesetzt waren, durch die heterologen Immunsera agglutiniert; sie können also nicht die l. Stoffwechselprodukte dieser Bacillen absorbiert haben. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. **78**. 372—83. 12/10. Sofia. Hygien. Inst.) SPIEGEL.

Alessandro Fedeli, *Über Hämolyse durch Metallpulver.* Nach Verss. des Vfs. wirken Ag, Fe, Cu, Co u. Pb in Pulverform in Kontakt mit physiologischer NaCl-Lsg. oder Lsgg. von Glucose u. Glykokoll hämolytisch oder nicht, je nach dem Vehikel, desgleichen ihre Oxyde. Die hämolytische Wrkg. ist keine rein physikalische Rk., sondern mehr eine chemische Rk., hervorgerufen durch Verbb. der Metallpulver mit dem Vehikel. Sie entsteht auch mit isotonischen Lsgg. der Metalle. Die Verbb., welche im Verlaufe der Hämolyse entstehen, sind dialysierbar. (Arch. d. Farmacol. sperim. **22**. 184—98. Genua. Inst. für experimentalle Pharmakologie der Univ.) GRIMME.

Alessandro Fedeli, *Über Hämolyse durch kolloidale Metalle und durch Serometalle.* (Vgl. das vorstehende Referat.) Vf. hat seine Verss. auf kolloidale Metalle u. sogenannte „Serometalle", das sind durch Serum fixierte Metalle, ausgedehnt. Es ergab sich, daß die hämolytische Wrkg. kolloidaler Metalle ebenfalls von dem Vehikel, in dem sie kolloidal gelöst sind, abhängt. So wirkt kolloidales Ag stark hämolytisch in NaCl-Lsg., weniger in Glucose, gar nicht in Glykokoll. Das Prod. der Einw. von NaCl-Lsg. auf kolloidales Ag ist dialysierbar. Längere Einw. von Serum hebt das Hämolysierungsvermögen des betreffenden kolloidalen Metalls auf. (Arch. d. Farmacol. sperim. **22**. 199—204. Genua. Inst. für experimentelle Pharmakologie der Univ.) GRIMME.

Walther Hausmann, *Über Hämolyse durch Radiumstrahlen.* In einer früheren Arbeit (vgl. S. 1049) ist die Herstellung von Blutagarplatten, welche sich besonders zu lange dauernden Belichtungsverss. eignen, beschrieben worden. Der Agar-Agar wurde in physiologischer NaCl-Lsg. gekocht; hierdurch stellte die Agarplatte auch

nach Zusatz der roten Blutkörperchen nur einen schlechten Nährboden dar, wodurch das Wachstum störender Bakterien vermieden wird. Die in diesen Platten suspendierten roten Blutkörperchen wurden durch Radiumstrahlen hämolysiert. Nach 24 Stdn. war die Hämolyse deutlich nachweisbar, nach 36 Stdn. oft vollständig. Die hämolytische Wrkg. auf die Erythrocyten ist der β-Strahlung zuzuschreiben. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 1289—90. 11/10. [29/9.] Wien. Prosektur des k. k. Wilhelminenspitals u. aus der Lupusheilstätte.) BORINSKI.

Leonhard Wacker, *Die Kohlensäure des Muskels und ihre Beziehungen zur Entstehung und Lösung der Totenstarre.* Die Ergebnisse der Arbeit sind vom Vf. in den folgenden Sätzen zusammengefaßt. Die beim Glykogenabbau entstehende Milchsäure wird bei der Neutralisation unter Kohlensäureentbindung in Alkalilactat übergeführt. Das entstandene milchsaure Alkali verbrennt im Muskel und im Blute zu Alkalibicarbonat. Dabei bildet sich genau wieder so viel Alkalibicarbonat, wie vorher zur Neutralisation der Milchsäure verbraucht worden war. Auf diese Weise wird die Alkalescenz im Organismus regeneriert und erhalten. — Obwohl das Alkalibicarbonat im Muskelextrakt nicht nachweisbar ist, deuten auch die chemisch reversiblen Prozesse darauf hin, daß, zum mindesten zeitweise, Alkalibicarbonat im Muskel vorhanden ist. Außer den chemisch umkehrbaren Prozessen spricht für das Vorhandensein von Alkalibicarbonat (neben sauren Substanzen, wie Monokaliphosphat und Albuminateiweiß) im Muskel noch das Aufschäumen beim Extrahieren des frischen Muskels im Gegensatz zum gelagerten. — Die Zunahme der Acidität steht in Zusammenhang mit Ermüdung und Starre, die Vermehrung der Alkalescenz mit Erholung. Die postmortal gebildete Säure produziert aus Alkalibicarbonat CO_2. Der Druck der letzteren ist die Ursache der Totenstarre. — Das langsame Entweichen der CO_2 aus den Muskeln der Leichen ist die Veranlassung zur Lsg. der Totenstarre. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **165**. 452—78. 30/10. München. Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

Otto Riesser, *Über Tonus und Kreatingehalt der Muskeln in ihren Beziehungen zu Wärmeregulation und zentral-sympathischer Erregung.* Auf Grund der Theorie von PEKELHARING, daß der Kreatingehalt der Muskeln abhängig sei von dem nach DE BOER sympathisch innervierten Tonus der Muskulatur wurde untersucht, inwieweit zwischen Erregung sympathischer Zentren und Muskeltonus einerseits, Kreatingehalt andererseits ein Parallelismus bestehe.

Curare, das in mäßigen Dosen zwar die motorischen, nicht aber die sympathischen Nervenendigungen lähmt, bleibt ohne Einfluß auf die Kreatinmenge im Muskel von Kaninchen, die bei künstlicher Atmung durch Erwärmen auf normaler Temp. gehalten werden. Nach einseitiger Durchtrennung des Nervus ischiadicus am curaresierten Tier sinkt die Kreatinmenge im entnervten Bein, entsprechend der Aufhebung des Tonus.

Das sympathisch zentral erregende Gift Tetrahydro-β-naphthylamin bewirkt starke Vermehrung des Muskelkreatins, ebenso das Kaffein, und zwar auch am curaresierten Tier. Nervdurchschneidung hemmt diese Vermehrung. Adrenalin macht ebenfalls Kreatinvermehrung.

Pikrotoxin, das zwar stark erregend wirkt, aber die sympathischen Zentren nicht beeinflußt, bewirkt keine Zunahme des Muskelkreatins.

Der Fieberstich bleibt auf den Kreatingehalt ohne Einfluß, was im Einklang mit den sonstigen Beobachtungen steht, nach denen an der hierbei auftretenden Temp.-Steigerung die inneren Organe, aber nicht die Muskulatur, beteiligt sind. Die Frage der Beziehungen zwischen Stichfieber und chemischem Fieber wird eingehend diskutiert. Aus einer Reihe weiterer Verss. am curaresierten und normalen Tier

über die Wrkg. des physiologischen zentral-sympathischen Reizes, der Abkühlung geht hervor, daß auch hierbei eine, wenn auch mäßige, Kreatinvermehrung zu Beobachtung kommt.

Bzgl. der theoretischen Erwägungen und der Einzelheiten der Verss. muß au das Original verwiesen werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **10**. 183—230 [14/9.] Frankfurt a. M. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

N. W. Janney, *Die quantitative Bestimmung des Gesamteiweiß und der nicht eiweißartigen Substanzen des Muskels. Verbesserte Technik.* (Vgl. JANNEY und CZONKA, Journ. of Biol. Chem. **22**. 195; C. **1915**. II. 985.) Die früher angewandte Koagulation der Muskelproteine mittels Essigsäure und Kochsalz kann zu nicht un erheblichen Verlusten führen. Die Anwendung von siedendem A. als Koagulations mittel hat sich demgegenüber als erheblich zuverlässiger erwiesen. Hierdurch wird auch die völlige Befreiung des Koagulums von Fett bei der nachfolgenden Extrak tion mittels A. und Ä. erleichtert. Der Verlust an Protein, das in den Extrakten gelöst bleibt, wird bei diesem Verf. auf durchschnittlich — 0,15% reduziert. De Aschengehalt des Koagulums ergibt einen Durchschnittsfehler von + 0,05%, di Abweichungen von Doppelanalysen überstiegen nicht ± 0,15%. (Journ. of. Biol Chem. **25**. 177—83. Juni [10/4.] New-York. Chem. Lab. of the Montefiore Home and Hospital for Chronic Invalids.) RIESSER.

N. W. Janney, *Der Proteingehalt der Muskeln.* Die vom Vf. ausgearbeitete neue Methode der Best. des Gesamtproteins im Muskel (vgl. vorst. Ref.) ergibt in ihrer Anwendung auf die Muskeln verschiedener Tiere um 15—20% niedrigere Werte als man sie nach den früheren, mit Fehlern behafteten Verff. erzielte, bei denen entweder der Gesamt-N bestimmt und mit 6,25 multipliziert oder der Trockenrück stand des Ä.-Extrakts vom Gewicht des Gesamttrockenrückstands subtrahier wurde. Die vom Vf. erhaltenen Zahlen sind für verschiedene Tierarten in enge Grenzen übereinstimmend und liegen um 16,5%. (Journ. of Biol. Chem. **25**. 18 bis 188. Juni [10/4.] New-York. Chem. Lab. of the Montefiori Home and Hospita for Chronic Invalids.) RIESSER.

Arthur Harden und **Sylvester Solomon Zilva**, *Das reduzierende Enzym vo Bacillus coli communis.* Der B. coli communis reduziert nach dem Waschen i Salzlsgg. suspendiert Methylenblau nicht, doch tritt nach Zugabe gewisser Re agenzien (Tabelle im Original) die Reduktion wieder ein. Der chemische Charakte dieser Substanzen variiert sehr stark. Auch scheinen physikalische Faktoren mi zu sprechen. Mit Zunahme des Gehalts in der Bakterienemulsion nimmt die Re duktionszeit des Methylenblaues ab, während mit Zunahme des Methylenblau be konstantem Bakteriengehalt der Emulsion die Reduktionszeit zunimmt. (Biochem Journ. **9**. 379—84. Sept. 1915. [18/8.] Histor. Institut.) FRANCK.

Arthur Harden und **Roland Victor Norris**, *Die reduzierenden Enzyme vo Trockenhefe (Lebedew) und Kaninchenmuskel.* Die Fähigkeit, Methylenblau zu redu zieren, wird von gewaschener Trockenhefe (LEBEDEW) (vgl. Biochem. Journ. 8 100; C. **1914**. I. 1966) wiedergewonnen durch Zugabe einiger oxydabler Substanzen Andere wirken nicht wieder herstellend (Tabelle im Original). Milchsäure stellt di Reduktionskraft wieder her und wird selber zu Acetaldehyd reduziert. Doch be steht keine Äquivalenz zwischen dem gefundenen Acetaldehyd und der verlorenen Milch säure. Wahrscheinlich entsteht aus ihr zunächst Brenztraubensäure, die dann durch Carboxylasewirkung in Acetaldehyd und CO_2 übergeht. — Der Kaninchenmuske verliert wie die Trockenhefe beim Waschen seine Reduktionsfähigkeit. Auch hie

geben verschiedene Substanzen diese Fähigkeit wieder, doch scheint das betreffende Enzym verschieden von dem der Hefe zu sein, da Acetaldehyd hier positiv, bei der Hefe aber negativ wirkt. (Biochem. Ztschr. **9**. 330—36. Sept. [11/5.] 1915. Lister Institut.) Franck.

H. C. Bradley, *Ist die Autolyse ein autokatalytischer Vorgang? Ein Deutungsversuch.* Vf. ist der Ansicht, daß Morse (Journ. of Biol. Ch. **24**. 163; C. **1916**. I. 1162) die Ergebnisse seiner Verss. über die Zunahme der H-Ionenkonzentration bei der Gewebsautolyse und ihren Einfluß auf den Umfang der Selbstverdauung irrtümlich als Beweis eines autokatalytischen Vorgangs gedeutet hat. Weder ist ein Anhaltspunkt dafür gegeben, daß die SS. durch das proteolytische Ferment gebildet werden, noch kann eine Aktivierung dieses Fermentes durch S. festgestellt werden. Tatsächlich nimmt nicht die Geschwindigkeit der Autolyse mit der Vermehrung der Acidität zu, sondern nur ihr Umfang. Diese letzte Erscheinung ist aber nicht einer Wrkg. der S. auf das Ferment, sondern auf das Substrat zuzuschreiben. Es besteht darum kein Anhaltspunkt für die Annahme, daß die Autolyse ein autokatalytischer Vorgang sei. (Journ. of Biol. Chem. **25**. 201—4. Juni [27/3.] Madison. Lab. of Physiol. Chem., Univ. of Wisconsin.) Riesser.

H. C. Bradley und **Joseph Taylor**, *Studien über Autolyse. III. Die Wirkung der Reaktion auf die Leberautolyse.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. **21**. 209; **22**. 113; C. **1915**. II. 715. 1082. Vgl. auch vorst. Ref.) Fortschreitende Veränderung der Rk. in autolysierender Leber von einer Alkalinität, die $P_H = 7{,}4$ entspricht bis zum Optimum der Acidität von $P_H = 6{,}0$ (im Dialysat gemessen) verursacht eine proportionale Änderung in Verlauf und Umfang der Autolyse, von nahezu 0—90% Verdauung. Unter den gleichen Bedingungen variierender Rk. werden fremde Proteine durch die Leberfermente verdaut, ohne daß irgendeine Änderung eintritt, die als eine Aktivierung des Ferments durch S. gedeutet werden könnte. Die Wrkg. solcher Rk.-Änderungen im autolysierenden Gewebe besteht in einer Änderung der M. des vom Ferment angreifbaren Proteins, das bei alkalischer Rk. nahezu $= 0$ ist und bei einer sauren Rk. entsprechend $P_H = 6{,}0$ bis zur vollständigen Umwandlung des Proteins in die verdauliche Form zunimmt. Auf dieser Annahme fußend, entwickeln die Vff. eine Arbeitshypothese, nach der eine große Anzahl bekannter physiologischer und pathologischer Formen der Gewebsdegeneration (Atrophie, Nekrose, Rückbildungen) der Hypertrophie und des Gewebsgleichgewichts (Wachstumsstillstand) auf Verschiebungen der Acidität in den Gewebssäften und entsprechende Variationen der autolytischen Vorgänge zurückgeführt werden könnten. (Journ. of Biol. Chem. **25**. 261—80. Juni [14/4.] Madison, Lab. of Physiol. Chem.. Univ. of Wisconsin.) Riesser.

J. H. Long und **Mary Hull**, *Über die angenommene Zerstörung von Trypsin durch Pepsin und Säure.* Aus früheren Verss. ergab sich, daß *Trypsin* ohne wesentlichen Verlust an Stärke $^1/_2$ Stde. oder länger der Einw. von HCl von einer Wasserstoffionenkonzentration von 1,5 ausgesetzt werden kann. In Gegenwart von Pepsin geht die tryptische Kraft schnell verloren. Wenn genügend Protein in bezug auf die S. vorhanden ist, so hört infolge von Kombination derselben die Zerstörung in gleichem Maße auf. Wenn die Säurekonzentration auf diese Weise zu einer Wasserstoffionenkonzentration von 2,6 oder weniger verringert wird, übersteht die tryptische Aktivität sogar mehrere Stunden bei Körpertemperatur. Dies ist eine praktische Bedingung, die im allgemeinen im menschlichen Magen innegehalten wird. Ein aktives tryptisches Ferment würde unzweifelhaft, zum Teil wenigstens, mit dem Speisebrei in den Zwölffingerdarm wandern, wo die Wasser-

stoffionenkonzentration einen Wert von etwa 6,5 oder weniger hat und dort eine einigermaßen normale proteolytische Verdauung hervorrufen. Aus den vorliegenden Unterss. folgt weiter, daß eine gewisse wirksame Proteinspaltung bei bestimmten Proteintypen durch Trypsin bei einer Wasserstoffionenkonzentration von 1,8 hervorgerufen wird. Die Schnelligkeit dieser Proteolyse sowie die praktische Bedeutung sind gering. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1620—38. August. [8/6.] Chicago. Ill. Northwestern Univ. Medical School.) STEINHORST.

H. C. Sherman und **A. P. Tanberg**, *Über Versuche mit Amylase aus Aspergillus Oryzae.* Aus den Verss. folgt, daß die *Amylase* aus *Aspergillus orizae* die höchste Aktivität, sowohl amyloclastische als auch saccharogene, in sehr schwach sauren Lsgg. entwickelt. Saure Phosphate beschleunigen, alkalische Phosphate verlangsamen die Wrkg. Neutrale Elektrolyte, wie NaCl und KCl, üben auf die saccharogene Kraft der Handelstakadiastase keinen meßbaren Einfluß aus, während sie die amyloclastische Wrkg. erhöhen. Die besten Präparate sind erhalten durch Extraktion mit W., Ausfällen mit $(NH_4)_2SO_4$, Dialysieren und durch fraktionierte Ausfällung mit A. Derartig gereinigte Präparate erwiesen sich als 30 mal so aktiv, wie das Handelsmaterial, aus dem sie hergestellt wurden, sind aber nicht so aktiv wie gereinigte Pankreasamylase. Sie besitzen höhere amyloclastische, aber geringere saccharogene Kräfte als die bekannten am stärksten activen Malz-Amylasepräparate. Das hohe Verhältnis der amyloclastischen zur saccharogenen Kraft, welches für Handelstakadiastase charakteristisch ist, zeigen in gleichem Verhältnis die am meisten gereinigten Präparate (6—9 : 1). Die gereinigten Präparate ähneln in bezug auf die meisten chemischen Eigenschaften den Pankreas- und Malzamylasen. Typische Proteinrkk. werden bei der MILLONschen, der Xanthoprotein-, der Tryptophan- und der Biuretprobe erhalten. In wss. Lsg. erwärmt, tritt Koagulation ein, das Koagulum und das Filtrat zeigen beide die Biuretrk., das Filtrat am stärksten. Der niedrige N-Gehalt beruht möglicherweise auf einer Verschiedenheit der chemischen Natur des Enzyms von der der Pankreas- oder Malzamylase, oder aber es sind noch Substanzen vorhanden, die durch weitere Reinigung entfernt werden können. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1638—45. August. [19/6.] New York. Columbia Univ. Lab. of food Chem.) STEINHORST.

G. Falco, *Autolyse und Verdauung nach dem Tode.* Saft von Magen- und Darmschleimhaut, sowie von Pankreas des Hundes wurde der Autolyse unter Toluolzusatz überlassen, und die Verdauungskraft der in den einzelnen Säften vorhandenen Verdauungsfermente von Zeit zu Zeit nach gebräuchlichen Verff. bestimmt. Die Widerstandskraft der einzelnen Fermente ist verschieden. Die Wirksamkeit von Pepsin, Trypsin und Steapsin verschwindet in weniger als 14 Tagen, die des Amylopsins ist dann noch vorhanden, schwindet aber allmählich innerhalb eines Monats, während die des Erepsins noch nach 2 Monaten zwar vermindert, aber noch deutlich ist und erst in viel längerer Zeit ganz verschwindet. (Arch. d. Farmacol. sperim. **22**. 245—60. 1/10. Roma. Instit. für gerichtliche Medizin und für physiolog. Chemie der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Ralph S. Lillie, *Vermehrung der Durchlässigkeit für Wasser im Gefolge normaler und künstlicher Aktivierung bei Seeigeleiern.* Befruchtete Eier von Arbacia lassen in hypotonischem Seewasser von ca. 11 Atmosphären osmotischem Druck annähernd viermal soviel W. eintreten, als unbefruchtete. Eine ähnliche Steigerung tritt auch ein, wenn durch Einw. von Buttersäure künstliche Befruchtungsmembranen erzeugt wurden. (Vgl. S. 748.) Im zweiten Falle scheint die Plasmamembran verhältnismäßig unbeständiger Natur zu sein; denn die so behandelten

Eier zeigen eine fortschreitende Änderung im osmotischen Verhalten, während dieses bei unbefruchteten und normal befruchteten während der ersten 8 und mehr Minuten des Verweilens im verd. Seewasser annähernd gleich bleibt. (Amer. Journ. Physiol. **40**. 249—66. 1/4. [8/2.] Woods Hole. Meeresbiol. Lab. — Clark-Univ. Physiolog. Lab.)

SPIEGEL.

Wolfgang Weichardt und **Hugo Lindner**, *Ernährung und Leistung.* Es wurden von einer alten, unzureichend ernährten Person Ermüdungskurven geschrieben. Bei sehr reichlicher Ernährung näherte sich der Kurventypus dem normalen. Es gelang ferner, auch bei der gewöhnlichen Ernährung durch Verabreichung von Succinimid den Kurventypus zu bessern. Das Succinimid wurde gewählt, weil es nach früheren Erfahrungen des Vfs. zu den Retardinen gehört, d. h. zu einer Gruppe von Stoffen, von denen angenommen wird, daß sie lähmend wirkende Abbaustoffe im Sinne einer Entgiftung beeinflussen. Die Untersuchungen sprechen dafür, daß exakte Leistungsmessungen bei der Beurteilung von Ernährungsfragen wichtig sind. (Öff. Gesundh.-Pflege **1**. 497—504. Sept. Erlangen. Kgl. hygien. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

E. B. Hart, W. S. Miller und **E. V. Mc Collum**, *Weitere Untersuchungen über die Unzulänglichkeit einer Ernährung mit Weizen- und Kornmischungen und die pathologischen Zustände, die ihre Anwendung bei Schweinen verursacht.* Wachstumsstörungen ähnlicher Art, wie sie etwa bei Beri-Beri beobachtet werden und besonders durch Degenerationen motorischer Rückenmarkszellen, Wachstumshemmung und Lähmung charakterisiert sind, werden nicht nur durch das Fehlen bestimmter Lipoide oder wasserlöslicher unbekannter Substanzen verursacht; sie können bei jungen Schweinen auch durch ein Übermaß an Weizen oder Korn in der Nahrung erzielt werden, bei völlig ausreichender Zugabe aller wichtigen Nahrungsstoffe, und scheinen in diesem Falle durch direkt toxische Wrkg. gewisser Körnerbestandteile zustande zu kommen. Selbst Salzarmut der Kost allein, bei Ggw. aller sonst nötigen Nahrungsstoffe und Fehlen aller toxischen Bestandteile, scheint zu ganz ähnlichen Störungen zu führen. Zusatz gewisser Futtermittel in reichlicher Menge zur Kornnahrung hebt häufig die Giftigkeit auf. Dabei mögen bessere Proteine, vielleicht auch ein Mehr an Lipoidsubstanzen oder an Salzen, die wirksamen Faktoren sein. (Journ. of Biol. Chem. **25**. 239—59. Juni [8/4.] Madison. Dep. of Agricult. Chem. and Anatomy, Univ. of Wisconsin.)

RIESSER.

Giuseppe Agnoletti, *Das Ammoniak und die Aminosäuren des Magen- und Dünndarminhalts bei ausschließlich pflanzlicher Nahrung.* In Magen- u. Dünndarminhalt von Pferden u. Eseln, die nach mindestens 24stündigem Fasten eine oder mehrere Mahlzeiten von Heu, Hafer oder Mais erhalten hatten u. 6 Stdn. nach der letzten geschlachtet wurden, fanden sich stets NH_3 in nicht zu vernachlässigender Menge u. Aminosäuren in viel größerer; im Dünndarminhalt betrugen beide Anteile fast immer mehr vom Gesamt-N als im gel. Teile des Mageninhalts. Die Größe des Anteils an Aminosäuren wechselt von Vers. zu Vers., aber in jeder Versuchsgruppe mit gleicher Nahrungsart entspricht einem höheren Anteil im Dünndarm auch ein solcher im Magen. (Arch. d. Farmacol. sperim. **22**. 261—73. 1/10. Milano, Inst. f. experiment. Physiologie der Kgl. Hochschule f. Tierarzneikunde.)

SPIEGEL.

Paul Ruttgers, *Studien über antagonistische Nerven. 12. Mitteilung. Über elektive Wirkung von Giften, insbesondere von Narkotica, auf die erregenden und hemmenden Mechanismen des Herzens, und über die Funktion der Scheidewandnerven.*

Durch selektive Wrkg. von *Narkotica* ist es möglich, eine Differenzierung der erregenden und der hemmenden Mechanismen des Herzens hervorzurufen. Urethan u. a. sind Antagonisten. Beide wirken auf den nervösen hemmenden Endapparat des Vagus. — Ä. schaltet bis ca. 0,25% die Wrkg. des Vagus vollständig aus. (Ztschr. f. Biologie **67**. 1—34. 5/8. [5/4.]. Bern. Physiol. Inst. d. Univ.) Rona.

J. M. O'Connor, *Über den Mechanismus der chemischen Temperaturregulierung.* Anästhetisierte Katzen oder Kaninchen verbrauchen, wenn sie nicht schauern, O_2 im Verhältnis zu ihrer Körpertemp. Beim Schauern wird mehr O_2 verbraucht als sonst bei der entsprechenden Temp. Das Einsetzen der Schauer ist abhängig von der Gehirntemp., die bei einem gegebenen Tier unter einem mehr oder minder fixen Punkt sinken muß. Der Betrag an „Extrasauerstoff", der während der Schauer verbraucht wird, ist proportional dem Betrage, um den die durchschnittliche Hauttemp. unter den erwähnten Punkt sinkt. Dieser Punkt, bis zu dem die Tiere chemisch regulieren, variiert bei den verschiedenen anästhetisierten Tieren zwischen 30 und 39°. (Proc. Royal Soc. London B. **89**. 201—12. 6/5. 1916. [18/11. 1915.] University College Dublin.) Franck.

C. W. Hooper und **G. H. Whipple**, *Gallenfarbstoffumsatz I. Studien über Ausscheidung von Gallenfarbstoff und Kost.* Bei Hunden mit Gallenfistel zeigte sich, daß Galle für das Leben des Tieres bei einer gemischten Kost von Fleisch, Knochen u. Brot wesentlich ist. Bei völligem Ausschluß der Galle vom Darmkanal fällt es ständig ab unter Darmstörungen mit Auftreten von Blut im Kot u. stirbt gewöhnlich innerhalb eines Monats unter besonderen Vergiftungserscheinungen. Frische Schweinegalle oder trockene Ochsengalle verbessern zuweilen den Zustand, aber nicht erheblich. Besser wirkt frische Hundegalle, wenn das Tier sie mit der Nahrung aufnimmt, nicht aber bei Einführung durch Magensonde. Gekochte Leber, gemischter Nahrung zugesetzt, vermag den Hund lange Zeit in gutem Gesundheitszustand zu erhalten, wofür vorläufig eine Erklärung fehlt. — Unter sehr gleichmäßigen Bedingungen verläuft die Gallenfarbstoffausscheidung in einer ziemlich gleichmäßigen Kurve, so daß experimentelle Einflüsse verfolgt werden können. Sie beträgt gewöhnlich im Durchschnitt 1 mg für 1 Pfund Körpergewicht in 6 Stdn. mit einigen individuellen u. beträchtlichen täglichen u. stündlichen Schwankungen. Wenn ein Hund nicht in gutem Körperzustand ist, an Icterus oder Kachexie oder beiden leidet, kann die Kurve so große Schwankungen zeigen, daß alle Verss. wertlos werden. (Amer. Journ. Physiol. **40**. 332—48. 1/4. [14/2.] San Francisco. Medical school der Univ. von California. George William Hooper-Stiftung für medizin. Forschung.) Spiegel.

G. H. Whipple und **C. W. Hooper**, *Gallenfarbstoffumsatz.* II. *Ausscheidung von Gallenfarbstoff, beeinflußt durch die Kost.* (I. Mitteilung vgl. vorst. Ref.) Wie in der vorigen Mitteilung angegeben, besteht beim gesunden Gallenfistelhund unter gemischter Kost eine ziemliche Beständigkeit im mittleren Werte des ausgeschiedenen Gallenfarbstoffs. Eine einmalige Darreichung von Zucker per os oder von d-Glucose intravenös bewirkt ausgesprochene Vermehrung. Bei Fleischkost sinkt der Durchschnittswert, bei kohlenhydratreicher steigt er dagegen stark — oft um 30—100% — an. Eine befriedigende Erklärung für die offenbar anregende Wrkg. der Kohlenhydrate auf die B. von Gallenfarbstoffen kann zurzeit nicht gegeben werden. Die neuen Tatsachen müssen aber die herrschende Theorie, nach der der Farbstoff sich lediglich auf Grund des Zerfalls von roten Blutkörpern bilden soll, beseitigen. (Amer. Journ. Physiol. **40**. 349—59. 1/4. [14/2.] San Francisco. Medical school der Univ. von California. George William Hooper-Stiftung für medizin. Forschung.) Spiegel.

Henry Michael Spiers, *Die sogenannte Synthese der Harnsäure aus ihren Zersetzungsprodukten durch Gewebsextrakte.* Vf. hat die Verss. von ASCOLI und IZAR (Ztschr. f. physiol. Ch. **58**. 529; C. **1909**. I. 1021) nachgeprüft und konnte sie nicht bestätigen. Es wurde keine Harnsäure aus den Zersetzungsprodd. unter dem Einfluß von Leberextrakten unter anaeroben Bedingungen gebildet. Ebensowenig aus *Dialursäure* oder *Harnstoff* unter Ausschluß von Luft. (Biochem. Ztschr. **9**. 337 bis 341. Sept. [10/8.] 1915. University of Cambridge.) FRANCK.

Florence Hulton, *Die Bildung spezifischer proteolytischer Fermente nach Zufuhr von Placenta.* Hunde werden durch intraperitoneale und intramuskuläre Injektion von menschlicher Plazentaemulsion vorbehandelt. Ihr Serum zeigte keine erhöhte Verdauungskraft gegenüber dem Plazentaeiweiß, ebensowenig gegenüber anderen tierischen und pflanzlichen Eiweißstoffen. Casein wird auch vom normalen Serum kräftig verdaut, meist stärker als vom Serum der vorbehandelten Tiere. Gegenüber Protamin ist das Serum dieser Tiere etwas aktiver als das normale. Beim Gliadin, das vom normalen Serum kaum angegriffen wird, ergab das Serum der mit Placenta vorbehandelten Tiere stärkere Wirkung. Im allgemeinen zeigte jedenfalls das Serum dieser Tiere weder ein Anwachsen der normalen proteolytischen Fähigkeit, noch die B. eines spezifischen Ferments. (Journ. of Biol. Chem. **25**. 227—30. Juni. [4/5.] Philadelphia. Dep. of Physiol. Chem. Univ. of Pennsylvania.) RIESSER.

Max Cremer und **Rudolf W. Seuffert**, *Beiträge zur Frage der Zuckerbildung.* I. Mitteilung. *Versuche mit Glykokoll, Glycinanhydrid, Aminoäthylalkohol und Glykolaldehyd.* Die Arbeit ist eine Zusammenstellung der Arbeiten von **Berger, Pape** und **Fabische** über die *Zuckerbildung* im phlorrhizindiabetischen Organismus. Die von CREMER aufgestellte Gleichung für den Abbau des *Glykokolls:*

$$4\,CH_2NH_2 \cdot COOH = C_6H_{12}O_6 + 2\,CO(NH_2)_2$$

entspricht einer Umwandlung von $1^1/_2$ C-Atomen auf 1 N-Atom. Bei dem besten der Verss. **Bergers** wurde diese Ausscheidung beim phlorrhizindiabetischen Hund erreicht. Die Verss. **Papes** ergaben eine Bestätigung, wenn auch die beobachteten Werte hinter den theoretischen zurückbleiben, und daher nicht alle Neoglykose als Extrazucker erschienen zu sein braucht. Die Verfütterung von *Glycinanhydrid* führte zu einem erheblich geringeren Extrazucker als das Glykokoll. Dies beweist, wie frühere Verss. von anderen Autoren, daß ein erheblicher Teil des Glycinanhydrids, wenn nicht alles der Verbrennung im Organismus entgeht, respektive nicht über die Glykokollstufe läuft. Die Verss. **Fabisches** sollten Beiträge zur Klärung der Frage darstellen, über welchen Weg die Amidoessigsäure zur Dextrose umgewandelt wird. (Vgl. SCHWENKEN, Beitr. zur Physiol. **1**. 143; C. **1914**. II. 254.) Der Aminoacetaldehyd, resp. der Aminoäthylalkohol als sein Reduktionprodd. stehen in naher Verwandtschaft zum Glykokoll. Die Verfütterung des Aminoäthylalkohols an Phlorrhizintiere durch **Fabische** ergab bei deutlicher Narkosewrkg. des Mittels schwankende Extrazuckerzahlen. Eine Entscheidung, ob wirkliche Glykosurie oder nur Ausschwemmung eintritt, ist daher nicht möglich. Auch die Verss. desselben Forschers mit *Glykolaldehyd* ergaben zwar bei subcutaner Darreichung Anzeichen einer echten Zuckerbildung, jedoch erkrankte das Tier sofort nach der Applikation mit exitus letalis am dritten Tage. (Beitr. zur Physiol. **1**. 255—86. 15/1. Physiolog. Inst. der Tierärztl. Hochschule Berlin. [Direktor M. CREMER].) FRANCK.

Domenico Liotta, *Die Ausscheidung des Ammoniaks mit dem Urin während der Ruhe.* Nach einer Besprechung der einschlägigen Literatur über das Wesen

u. d. Wrkg. des NH_3 im tierischen Organismus berichtet Vf. über seine Verss betreffs NH_3-Ausscheidung mit dem Urin während der Ruhe bei rein vegetabilischer bei gemischter u. bei rein animalischer Kost. Verss. mit Hunden ergaben, daß di NH_3-Ausscheidung in der Ruhe merklich ansteigt, u. daß sie am stärksten be reiner Fleischkost ist. Verss. am Menschen ergaben in der Ruhe keine eindeutig NH_3-Steigerung. (Arch. d. Farmacol. sperim. **22**. 205—28. Rom. Inst. für physiolog Chemie der Univ.) GRIMME.

Arthur F. Beifeld, Homer Wheelon und **C. R. Lovellete**, *Der Einflu spannungerniedrigender Drüsenextrakte auf die Erregbarkeit der Vasomotoren.* In Anschluß an die günstige Wrkg., die BEIFELD mit klinischer Anwendung vo Pankreasextrakten bei Arteriosklerose, besonders bei Angina pectoris, erzielte sollten diese Extrakte auf das Vorhandensein eines spezifischen Hormons geprüf werden. Diese Frage konnte nicht befriedigend gelöst werden. Bei der Unters ergab sich für alle Pankreaspräparate und für einige aus Speicheldrüsen ein Herabsetzung der Gefäßspannung. Da hierbei die Reaktionsfähigkeit gegen Epi nephrin herabgesetzt, die gegen Nicotin gesteigert war, muß eine gesteigerte Er regbarkeit der Gefäßverengerungszentren vorliegen. (Amer. Journ. Physiol. **40** 360—65. 1/4. [19/2.] Northwestern University medical school. Lab. f. Physiol. SPIEGEL.

H. Boruttau, *Über das Wesen der Curarewirkung.* Bezüglich des Wesens de Curarewrkg. haben bisher zwei Ansichten bestanden. Nach der älteren Auffassun wirkt das Curare in der Weise, daß es die Funktion der motorischen Nervenendorgan aufhebt, diejenigen des Nervenstammes und des Muskels im wesentlichen unver ändert läßt. Nach der neueren Theorie von LAPICQUES soll dagegen die Curare wirkung in einer Störung der Resonanz zwischen Nerv und Muskel bestehen Eigene Verss. des Vfs. lassen die alte Anschauung der Lähmung eines Zwischen gliedes als die wahrscheinlichere erscheinen. (Zentralblatt f. Physiol. **31**. 303—9 [24/6.] Berlin.) BORINSKI.

Carmela Macciotta, *Untersuchungen über das Verhalten der Alkalijodate in tierischen Organismus und über ihre Giftwirkungen II.* (I. Mitteilung vgl. S. 502. Im Verfolg ihrer Arbeiten berichtet Verfasserin über ihre Verss. zur Aufklärun der Giftwirkung der Jodate: Es wurde festgestellt, daß die Jodate selbst im Orga nismus lange erhalten bleiben, u. daß ihnen, nicht ihren Spaltungsprodukten, di Giftwirkung zuzuschreiben ist. Die beobachtete Hämolyse ist als Beweis anzusehen daß die Jodate unzersetzt mit dem Blute kreisen. Die dabei stattfindende ge ringe Reduktion des Jodats ist auf biologische, nicht auf chemische Vorgäng zurückzuführen. (Arch. d. Farmacol. sperim. **22**. 161—83. [April.] Sassari, Phar macol. Inst. der Univ.) GRIMME.

Christian Vogt und **Jean Louis Burckhardt**, *Über die Aufnahme von Me tallen, speziell Blei, Zink und Kupfer durch die Haut.* Durch Verss. an Katze wurde nachgewiesen, daß bei Applikation von Bleioleat, Bleipulver, Mennige un von Bleiacetat eine erhebliche Bleiaufnahme und Bleiausscheidung stattfindet. De Aufnahmevorgang von anorganischem Blei ist so zu erklären, daß im Hautsekre Ölsäure enthalten ist, u. daß das Sekret namentlich bei längerem Verweilen auf de Haut immer sauer reagiert. Infolgedessen werden aus den verschiedensten Bleisalze kleine Mengen von ölsaurem Blei gebildet, welches in Ä. l. ist u. wie alle äther löslichen Verbb. von der Haut resorbiert werden kann. Die in den Verss. auf gefundenen Mengen von Blei waren so groß, daß die Aufnahme von Pb durch di Haut auch als fabrikhygienisch möglich scheint. — Bei einem Vers. mit Zinksalb

wurden im Kot kleine Zinkmengen nachgewiesen. Die Verss. mit Cu waren nicht eindeutig. (Arch. f. Hyg. **85**. 323—46. [8/4.] Würzburg. Hyg. Inst. d. Kgl. Univ.) BORINSKI.

Karl Krieger, *Über den Einfluß des Alkoholgenusses auf die Harnsäurebildung und -ausscheidung beim Menschen.* Alkohol steigert die Produktion der Harnsäure im ganzen a) der endogenen durch Schädigung der Körperzellen und der Uricolyse, b) der exogenen durch Schädigung der Uricolyse. — Alkohol kann trotz vermehrter Bildung die Ausscheidung der Harnsäure vermindern. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **65**. 479—98. 30/11.) RONA.

L. H. Hyman, *Über die Wirkung gewisser Substanzen auf den Sauerstoffverbrauch. I. Die Wirkung von Kaliumcyanid.* Die Verss. wurden an Schwämmen des Genus Suberites ausgeführt, um Fehler, wie sie durch größere Muskelaktivität oder das Vorhandensein eines Kreislaufsystems herbeigeführt werden, auszuschalten. Es ergab sich, daß KCN nur in ganz starken Verdünnungen zunächst den O_2-Verbrauch steigert, daß aber schon bei Konzentrationen von wenig mehr als 0,00001- bis 0,00002-molar eine Abnahme des Verbrauches folgt und bei 0,00004- bis 0,001-molaren diese von vornherein auftritt. Dabei bestehen zwischen den einzelnen Schwammexemplaren quantitativ kleine individuelle Unterschiede. (Amer. Journ. Physiol. **40**. 238—48. 1/4. [7/2.] Chicago. Hull-Zoolog. Lab. d. Univ.) SPIEGEL.

Mario Garino, *Über die Giftigkeit des Guanidins und seiner Amidoverbindungen.* Verss. mit Kleinlebewesen, Fröschen u. Säugetieren ergaben für Guanidin, Amidoguanidin, Diamidoguanidin u. Triamidoguanidin generell eine ausgesprochene Giftwirkung, welche mit dem Grade der Amidierung abnimmt u. daher von der Konzentration des Guanidinkomplexes abhängt. Vor allem werden die Bewegungsnerven angegriffen. In keinem Falle konnte eine Behinderung der Kontraktion der Herzmuskulatur festgestellt werden. (Arch. d. Farmacol. sperim. **22**. 229—44. Genua. Lab. für experimentelle Pharmakologie der Univ.) GBIMME.

H. D. Dakin, J. B. Cohen, M. Daufresne und **J. Kenyon**, *Die antiseptische Wirkung von Körpern der Chloramingruppe.* Zur Best. der baktericiden Kraft von Körpern, die die Chloramingruppe $\frac{R}{R'}$>N—Cl enhalten, wurden die Konzentrationen annähernd festgestellt, die nötig sind, um ein bis zwei Tropfen einer 24 Stdn. alten Kultur eines virulenten Staphylococcus aureus-Stammes völlig zu sterilisieren in einem totalen Volumen von 5 ccm. Gelegentlich wurde auch der Pyocyaneus benutzt. Eine Parallelreihe wurde unter Zugabe von 50% von Pferdeserum ausgeführt, da bekanntermaßen die Ggw. von Serum oder anderen Proteinen die bakterizide Kraft aller bekannten Antiseptica hemmt. Substanzen aus folgenden Gruppen wurden untersucht: 1. Chloraminverbb., in denen die N-Cl-Gruppe durch die SO_2Na-Gruppe vom Benzolkern getrenut ist. — 2. Desgl. Naphthalinderivate. — 3. Andere Ringkernige Verbb. vom gleichen Typ. — 4. Chloraminverbb, in denen die N-Cl-Gruppe direkt am Benzolkern sitzt. — 5. Bromamine. — 6. Einwirkungsprodd. von Hypochlorit auf Proteine. — 7. Andere Vergleichskörper. — Das reiche Tabellenmaterial, das im Original einzusehen ist, führt zu folgenden Schlußfolgerungen: Alle die Chloramingruppe enthaltenden Substanzen sind stark keimtötend. Die Ggw. von mehr als einer Chloramingruppe verstärkt die keimtötende Kraft der Substanz nicht merklich. Die keimtötende Wrkg. mancher Chloraminkörper ist im Verhältnis zum Molekül größer als die des Natriumhypochlorits. (Z. B. p-Toluylsulfochloraminsaures Natrium mit einem Mol.-Gew. von 261,5 ist ebenso wirksam wie NaOCl mit 74.) Substitution in den Kern aromatischer Chloramine von Cl-,

Br-, J-, CH_3-, C_2H_5- oder NO_2-Gruppen führt nicht zu einer starken Vermehrung der keimtötenden Wrkg. Meistens tritt sogar eine geringe Verminderung ein. Die Chloraminderivate des Naphthalins oder anderer zweikerniger Verbb. des Sulfochloramintypus ähneln völlig den entsprechenden einfacheren aromatischen Körpern in ihrer keimtötenden Eigenschaft. Die wenigen untersuchten Bromamine sind schwächer in ihrer Wrkg. als die entsprechenden Chloramine. Aber die Natriumsulfobromamine sind wirksamer als NaOBr. Sie reagieren mit Aminosäure und Proteinen stärker als diese. Die Einwirkungsprodd. des NaOCl auf Proteine, die die NCl-Gruppe enthalten, sind stark baktericid. Blutserum hindert diese Wrkg. ebenso hier wie bei dem NaOCl oder den aromatischen Chloraminen. Eine Anzahl neuer Sulfochloramine wurde dargestellt aus den entsprechenden KW-stoffen durch B. der Sulfosäure, des Sulfonylchlorids, Sulfoamids und Sulfodichloramins. Letztere wurden durch Einw. von NaOH in die Natriumsulfochloramide nach CHATTAWAY (Journ. Chem. Soc. London **87**. 145; C. **1905**. I. 1010) verwandelt. Folgende Sulfochloramine wurden neu dargestellt: *o-, m- u. p-Xylol-, Äthylbenzol-, Chlorbenzol-, Dichlorbenzol-, Brombenzol-, Jodbenzol-, Mesityl-, Pseudocumol-, Dibenzylsulfochloramid.* Alle sind ll. krystallinische Salze, wl. in NaOH. Die Natriumsalze der *Sulfochloramide* des *Diphenyls* und *Diphenylmethans* und des *2,6-Naphthalinsulfochloramins* wurden durch Zers. der entsprechenden Dichloramine mit h. NaOH und darauffolgender Neutralisation der Lsg. erhalten. Durch Vermeidung der intermediären Darst. des Sulfodichloramins kann man die Mehrzahl der Sulfochloramine einfacher erhalten. Man löst das gepulverte Sulfoamid (1 Mol.) in einer k. Lsg. von 1,2 Mol. NaOCl, erwärmt, filtriert und gibt $1^1/_2$ Volumen gesättigter Salzlsg. zu. Die Na-Salze der Sulfochloramide entstehen so mit einer Ausbeute von 90% nach der Gleichung $R \cdot SO_2NH_2 + NaClO = RSO_2Na = NCl + H_2O$. Die Einwirkungsprodd. des NaOCl auf die Proteine können als chemische Individuen angesehen werden. Man erhält sie durch Zugabe eines Überschusses von Hypochlorit mit oder ohne Zusatz von Natriumbicarbonat zur Proteinlsg. Nach einiger Zeit wird das Chloraminprod. ausgefällt oder ausgesalzen. Läßt man die Lsgg. der Sulfochloramide der Aminosäuren stehen oder erwärmt sie, so zers. sie sich unter Abspaltung von CO_2 und B. von Aldehyden. So gibt Glykokoll: *Formaldehyd*, Alanin, *Acetaldehyd*, Leucin, *Isovaleraldehyd*, Aminophenylessigsäure wie Methylaminophenylessigsäure geben *Benzaldehyd* im Sinne des Schemas:

$$R \cdot CH(NH_2) \cdot COOH + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Na : NCl =$$
$$R \cdot CH(NHCl) \cdot COONa + CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2.$$
$$R \cdot CH(NHCl) \cdot COONa + H_2O = RCHO + CO_2 + NaCl + NH_3.$$

(Proc. Royal Soc. London. Serie B. **89**. 232—51. 6/5. [5/2.] Report to the Medical Research Committee.) FRANCK.

P. Siedler, *Über künstliche Süßstoffe, insbesondere Dulcin.* Besprechung der Darst. u. der Eigenschaften des *Dulcins* nach kurzer Übersicht über andere süßschmeckende Stoffe, von denen nur das Saccharin u. Dulcin dauernde Bedeutung erlangt haben. (Chem.-Ztg. **40**. 853—55. 7/10. Berlin-Zehlendorf.) RÜHLE.

S. Fromm, *Über die kleinsten noch glucosurisch wirkenden Mengen der zur Phlorrhizingruppe gehörigen Mittel: Phlorrhizin, Phloretin, Phlorrhizinglucuronsäure und Phlorin.* Vf. ermittelte an Hunden als die kleinsten noch Diabetes verursachenden Dosen beim:

Phlorrhizin	6,001 g	Phloretin	0,25 g
Phlorrhizinglucuronsäure . .	0,1 „	Phlorin	0,35 „

Beitr. Phys. 1. 287—312. 15/1. Physiol. Inst. der Tierärztl. Hochschule Berlin. Direktor: M. CREMER].) FRANCK.

Robert Heller, *Die Fluorescenz der Alkaloide und ihre Anwendung bei toxikologischen Untersuchungen.* In der vorliegenden Arbeit wird die Eignung der *Fluorescenz* zur Identifizierung von Alkaloiden einer orientierenden Unters. unterzogen. Die Beobachtung geschah unter Benutzung ultravioletten Lichts der LEHMANNschen U.V.-Filterlampe, allerdings mit gewissen dem Zweck angepaßten Änderungen. Es ergab sich, daß Objektträger aus Glas für ultraviolette Strahlen an der Grenze des sichtbaren Spektrums hinreichend durchlässig sind und eine so geringe Eigenfluorescenz zeigen, daß der Gebrauch von Quarzobjektträgern nicht unbedingt nötig erscheint. Die Fluorescenzphänomene der Alkaloide sind zur mikrochemischen Charakterisierung der Alkaloide bei toxikologischen Unterss. prinzipiell geeignet. Die Fluorescenzmethode ist in Anlehnung an die Extraktionsverff. der organ. Gifte zur Aufstellung kleinerer Gruppen im Bereich der einzelnen Fraktionen anwendbar. Die Anordnung der wichtigsten Alkaloide wird für das Trennungsverf. nach STAS-OTTO durchgeführt. Einzelne Alkaloide werden durch die Fluorescenzen ihrer Derivate genauer charakterisiert. Einzelheiten des analytischen Materials und Kritisches der Methode ist im Original einzusehen. (Intern. Ztschr. f. Biol. 2. 397—411. 4/7. 1916. [3/12. 1915]. Gerichtlich-medizin. Inst. der Univ. Zürich.) FRANCK.

R. Somogyi, *Über Adsorption von Narkoticis an Gelen.* Es werden Verss. über den Zusammenhang zwischen der Oberflächenaktivität eines wasserlöslichen Stoffes und seiner Adsorptionsfähigkeit an festen Gelen gemacht, speziell über die Adsorption von Narkoticis an Tierkohle, Kieselsäuregel, Gelatinegel u. a. m. Die Resultate der noch fortzusetzenden Verss. sind im Original einzusehen. (Intern. Ztschr. f. Biol. 2. 412—15. 4/8. [20/2.] Techn. Hochschule Charlottenburg.) FRANCK.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Walther Hausmann, *Über die Verwendung von Blutagarplatten bei Bestrahlungsversuchen.* In Agar-Agarplatten suspendierte Erythrocyten werden bei entsprechender Bestrahlung ebenso hämolysiert, wie in physiologischer Kochsalzlösung befindliche, nur geht die Hämolyse in der Agarplatte erheblich langsamer vor sich. Belichtet man in einer Blutagarplatte umgrenzte Partien z. B. mit Quarzlampenlicht, so heben sich nach einiger Zeit die belichteten Stellen scharf von den unbelichteten ab. Die Agarplatte hat die Aufgabe, die roten Blutkörperchen zu fixieren. Sie muß durchscheinend sein, außerdem darf sie keinen guten Nährboden darstellen, damit bei länger dauernden Verss. kein Bakterienwachstum auftritt. Die Vorschrift zu einer diesen Anforderungen genügenden Agarplatte wird angegeben. Ferner wurde die Wrkg. von ultravioletten Strahlen und Radiumpräparaten auf rote Blutkörperchen unter verschiedenen Bedingungen beobachtet. Die Einw. erfolgte nur rasch, wenn die roten Blutkörperchen mit chlorophyllhaltigem, methylalkoholischen Extrakt von Fliederblättern oder mit Eosin sensibilisiert worden waren. Die photodynamische Wrkg. fluorescierender Farbstoffe ließ sich auf diese Weise deutlich zum Ausdruck bringen. Da es bekannt ist, in welchen Strahlenbezirken die verschiedenen photobiologischen Sensibilisatoren wirken, so läßt sich durch Bestrahlung derartiger Blutplatten in verschiedenen Tiefen der Gewebe die Durchlässigkeit der einzelnen Gewebsanteile für die verschiedenen Spektralbezirke nachweisen. (Wien. klin. Wchschr. 29. 1262—3. 4/10. Wien. Prosektur des k. k. Wilhelminenspitals.) BORINSKI.

R. Somogyi, *Über den Einfluß von Katalysatoren (Alkaloiden und Farbstoffen usw.) auf die Hefegärung.* Es ergab sich bei der Prüfung der Gärwrkg. in Abhängigkeit von Katalysatoren (Alkaloide, Farbstoffe, SS. und Basen, Salze), daß kleine Mengen Chinin das Wachstum der Hefe vergrößern, größere Mengen dasselbe hemmen. Dasselbe gilt in noch höherem Maße für Atropin, umgekehrt wirken Cocain u. Pilocarpin in kleineren Mengen hemmend u. in größeren beschleunigend, besonders das Pilocarpin. Saure Farbstoffe haben im allgemeinen wenig Einw. auf die Gärung, stark giftig ist das Brillantwalkblau, beschleunigend Wasserblau. Basische Farbstoffe wirken giftig: Nachtblau, Malachitgrün u. Methylenblau, dann folgen Tanninheliotrop und Diamantphosphin. Isovaleriansäure ist stärker giftig als HCl, und auch Diäthylamin ist stark schädigend. (Intern. Ztschr. f. Biol. 2. 416—29. 4/7. [1/3.] Techn. Hochschule Charlottenburg.) FRANCK.

P. Lindner, *Eine nochmalige Nachprüfung des Verhaltens zweier Phycomycesstämme gegenüber verschiedenen Zuckerarten und ihres Zygosporenbildungsvermögens.* (Vgl. Wchschr. f. Brauerei **29**. 277; C. **1912**. II. 1045.) Durch weitere Verss. wurde bestätigt, daß der —Stamm kräftiger die verschiedenen Zucker assimiliert, als der +Stamm. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **34**. 448—52. 28/9. [26/7.].) SCHÖNFELD.

Heinrich Zikes, *Über den Einfluß des Rohrzuckerzusatzes zur Würze auf die Biologie der Hefe.* Aus theoretischen Betrachtungen ergibt sich infolge der größeren Konzentration der Monosen (Rohrzucker wird ja außerhalb der Zelle gespalten) in Zuckerwürze gegenüber gewöhnlicher Würze die Erwartung, daß in jener sowohl die Vermehrung der Hefe, als auch ihre Gärungsintensität, sowie ihre sonstigen chemischen Leistungen stärker hervortreten werden. Verss. mit vier Reinzuchtstämmen untergäriger Hefen vom Typus FROHBERG in einer 12-grädigen Würze und einer daraus durch Ersatz von 20% ihres Extraktes durch Rohrzucker hergestellten Zuckerwürze bestätigten die Erwartung bzgl. der Vermehrungsenergie und Vermehrungsfähigkeit der Hefen, des Extraktabbaus und des Vergärungsgrades. — Form und Größe der Hefezellen schienen im allgemeinen unverändert; nur bei einer der untersuchten Heferassen schienen die Längendimensionen um ein geringes vergrößert. Etwas größere Unterschiede zeigten sich im Aufbau des Zellkörpers zu bestimmten Zeiten; in Zuckerwürze traten Glykogen- und Fettbildung bei 25—26° etwas früher und intensiver auf, aber auch Schwächezustände in früherer Zeit und bei einer größeren Anzahl der Zellen. Bzgl. Anregung zur B. von Sporen fand sich kein Unterschied. — Bei einzelnen Proben wurde ferner gefunden, daß sich die Zuckerhefe etwas weniger fest absetzte und leichter aufgewirbelt werden konnte. Die Zuckerbiere zeigten auch unter den gewählten Versuchsbedingungen länger andauernde, aber doch wieder verschwindende Trübungen, die, wenigstens in der Hauptsache, nicht durch flottierende Hefezellen, sondern durch Ausscheidung größerer Mengen Eiweiß in Kugelform bedingt waren. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **46**. 385—90. 18/10. Wien. Pflanzenphysiolog. Inst. der K. K. Univ. [II. Folge. Nr. 89].) SPIEGEL.

Franz Ickert, *Über die Bakterien im Schwimmbadwasser.* In Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Arbeiten wurde gefunden, daß im Schwimmbadewasser bei fortdauerndem Gebrauch die Bakterien sich nicht entsprechend der Benutzungsdauer anhäufen, sondern daß auf einen Anstieg bis zum dritten oder vierten Tag ein jäher Abfall folgt. Darauf hält sich die Bakterienzahl auf ungefähr gleicher Höhe und steigt erst am sechsten bis achten Tag wieder an. Für das Zustandekommen dieser sogenannten typischen Kurve der Schwimmbadbakterien sind verschiedene Ursachen angenommen worden. So wurde das Licht und die

hemische Veränderung des Badewassers als keimtötendes Mittel in Betracht geogen, ohne daß hierdurch eine befriedigende Erklärung für die Keimverminderung egeben werden konnte. Das Licht wirkt viel zu langsam und die chemische Zus. es Badewassers ändert sich auch bei längerem Gebrauch des W. in nicht meßarer Weise. Lediglich die Rk. auf Albuminoidstickstoff wird positiv. Auf Grund er erzielten Ergebnisse ist vielmehr das Verschwinden der Bakterien aus dem adewasser in erster Linie den Protozoen zuzuschreiben. Es besteht ferner eine Vechselwirkung zwischen den Wasserbakterien (Fluorescenzgruppe) und den wasseremden Bakterien und zwar derart, daß letztere an ihrer Entw. und an ihrem ortleben gehindert werden. Infolge dieser Wechselwirkung verlieren die Bakterien re Beweglichkeit und sinken durch die Sedimentation zu Boden. Wohl infolge ieser Sedimentation halten sich die Protozoen in der Hauptsache in den tieferen chichten des Schwimmbades auf. Nach diesen Beobachtungen ist die typische urve der Schwimmbadbakterien kein selbständiges Phänomen, sondern eine Teilscheinung des Selbstreinigungsprozesses des verunreinigten W. (Öff. Gesundheitslege **1**. 461—71. August. 521—28. September.) BORINSKI.

Otto Meyerhof, *Untersuchungen über den Atmungsvorgang nitrifizierender Bakrien. II. Beeinflussung der Atmung des Nitratbildners durch chemische Substanzen.* (vgl. S. 671.) Die wesentlichsten Ergebnisse der Arbeit sind die folgenden. Der xydationsvorgang des *Nitratbildners* wird in demselben Konzentrationsbereich rch Narkotica gehemmt, wie die Atmung höherer Zellen. Die Hemmung ist aber isofern abweichend, als sie mit wachsender Konzentration weit stärker als prortional zu ihr zunimmt. Die von WARBURG an Vogelerythrocyten gefundene ntgiftung der Blausäure durch Narkotica läßt sich auch hier beobachten. Die stark achstumhemmende Wrkg. von Ammoniumsalz beruht auf freiem Ammoniak, und ar hemmt bereits $^1/_{1000}$-n. NH_3 bei $p_H = 9{,}5$ etwa 70%. Die aliphatischen Amine mmen in Größenordnung des Ammoniaks, wobei die Hemmung der „Lipoidlöshkeit" der Verbb. parallel geht. — Lipoidunl. Amine, wie Diamine, hemmen ht oder wenig. Aromatische Amine und Alkaloide hemmen im allgemeinen wächer. Lipoidunl. Nichtleiter, die nach WINOGRADSKY das Wachstum schon sehr kleinen Konzentrationen hemmen, beeinflussen die Atmung in kürzerer Zeit erhaupt nicht: so wird das Wachstum schon durch $^1/_{400}$ m-Glucose gehemmt, Atmung noch nicht durch $^1/_3$ m. — Die Mehrzahl der anorganischen Alkalisalze mmt schwach und ziemlich ähnlich, von etwa 0,3 n an. Eine Ausnahme macht oben dem Nitrit vor allem Borax. Stärker als die anorganischen Alkalisalze mmen die Fettsäureanionen und einige geprüfte aromatische Anionen. Wahrscheinlich dringen in diesen Fällen die Salze in die Zelle ein. Mit wachsendem Nitritgehalt der Lsg. ergibt sich hier auch eine starke Abschwächung der Hemmungen, die als Verdrängung der hemmenden Substanz von den Atmungsorten rch den „Nährstoff" aufgefaßt werden kann. Von den Kationenwrkgg. sind beders die der Erdalkalisalze auffällig, deren Hemmung von der OH'-Konzentration rk abhängig ist und innerhalb des Atmungsoptimums mit wachsender Alkalescenz t von 0—100% zunehmen kann. — Die meisten Schwermetallsalze, so auch Cu, men erst von Konzentrationen an, bei denen ein starker Nd. des Metallhydroxyds handen ist. — Bei Ce und La besteht ebenfalls eine starke Zunahme der Hemmung mit wachsender OH-Konzentration. Dagegen hemmen Hg- und Ag-Salze außerordentlich stark und dabei progressiv. (Näheres vgl. Original.) Eisensalz wird den Bakterien aus eisenarmer Lsg. angereichert. Die Autooxydation der salrigen Säure wird in Ggw. von Eisenoxydulsalz beschleunigt. (PFLÜGERs Arch. Physiol. **165**. 229—84. 15/9. Kiel. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

W. Bobilioff-Preißer, *Beiträge zur Kenntnis der Fungi imperfecti. Studien über drei neue Oosporaarten und eine neue Varietät von Oospora (Oidium) lactis.* Die neuen Arten wurden bei Betriebskontrollen im Laboratorium von H. SCHNEGG (Weihenstephan-Freising) isoliert, die neue Varietät von Oospora lactis aus den Rohrleitungen einer Brauerei. Jene scheinen im System einen Übergang zwischen Oospora lactis und Moniliaarten darzustellen. Von der eingehenden, durch eine größere Zahl von Zeichnungen und eine Tafel mit Photogrammen erläuterten Beschreibung können hier nur die zusammenfassenden Charakteristiken wiedergegeben werden.

Oospora liquefaciens. Zellform länglich; sprossende Konidien 4,88 bis 8,6 μ: 3,66 μ, Oidien 8,84—14,64 : 2,5—4,7 μ. B. der Hyphen reduziert, die daraus durch Zerfall gebildeten Oidien stark sproßfähig. Kahmhaut schwach glatt, weiß, nicht zusammenhaltend. Verflüssigung von Gelatine schon nach drei Tagen. Kolonien auf Gelatineplatten schmierig, braun, bei der Verflüssigung zerfallend, Riesenkolonien auf Gelatine von derselben Form, auf Agar fest, etwas gewölbt. Sehr gut assimiliert werden Äpfel-, Bernstein-, Citronen- und Milchsäure, etwas schwächer Weinsäure. Grenzwerte der Entw. bei SS. zwischen $^1/_4$% (Essigsäure) und 3% (Citronensäure), bei A. sehr hoch, 12%. Beste Temp. 23—25°, gegen hohe Tempp. ziemlich unempfindlich. Gärvermögen für Dextrose und Lävulose schwach, für Saccharose mittelstark. Gut assimiliert werden diese Zucker und Galaktose.

Oospora cycloidea. Konidien 4,2—10,55 : 2,79—4,2 μ, Oidien 4,2—10,5 : 2,5—4,7 μ. Kahmhaut ziemlich dick, mit Inseln; Ringbildung wahrnehmbar. Kolonien auf Gelatine groß, flach, zusammenhaltend, von ringförmigem Bau, Verflüssigung nach 5 Tagen. Riesenkolonien flach, auf Gelatine etwas eingesunken, auf Agar schmierig, groß, ohne Differenzierung. Gut assimiliert werden alle oben genannten SS., von Zuckern, Dextrose, Galaktose, Lactose und Saccharose. Grenze der Entw. bei SS. zwischen $^1/_4$% (Essigsäure) und 4% (Citronensäure), bei A. 10%. Beste Temp. 22—24°: ziemlich empfindlich gegen hohe Temp., bei 65° abgetötet. Gärvermögen schwach für Dextrin, Dextrose, Lävulose, etwas stärker für Saccharose und Maltose.

Oospora radiata. Konidien 6,6—10,5 : 3,6 μ, Oidien 2,5—10,98 : 2,44—2,68 μ. Kahmhaut mittelstark mit deutlichen Inseln und Ringbildung. Entw. meist in großen Kolonien im Innern der Lsg. Hyphen werden reichlich gebildet und zerfallen leicht in Oidien von reduzierter Sproßfähigkeit. In älteren Kulturen V. von Riesenzellen. Plattenkolonien auf Gelatine in der Mitte gewölbt, weiterhin strahlenförmig, schließlich mit glattem Ring umgeben, Verflüssigung nach 10—20 Tagen. Riesenkolonien auf Gelatine erhöht, kraterförmig, mit weißer Strahlung, auf Agar schmierig, glatt, schwach erhöht. Gut assimiliert werden von SS. Äpfel-, Bernstein- und Citronensäure, etwas schwächer Milchsäure, mittelstark Weinsäure. Auszeichnend ist gutes Assimilationsvermögen für alle geprüften Zuckerarten, am stärksten verbraucht wird Saccharose. Grenze der Entw. bei SS. zwischen $^1/_4$% (Essigsäure) und 4% (Citronensäure), bei A. nur 6%. Temp.-Optimum 20—22°; empfindlich gegen hohe Tempp., schon bei 50° abgetötet. Schwach vergoren werden Dextrin, Galaktose, Lävulose, Maltose, etwas stärker Dextrose, stark Saccharose.

Oospora (Oidium) lactis var. craterica. Erste Teilung durch Sprossung zu Zellen von charakteristischer Oidiengestalt, dann durch Querteilung diese Oidien. Erst nach längerer Zeit B. von verzweigten Hyphen, die zerfallen in Oidien von durchschnittlich 7,37—30,69 : 3,07—3,91 μ, oft vollständig mit fettartigem Inhalt erfüllt. Kolonie auf Würzegelatine gewunden, mit Luftmycel versehen, Verflüssigung je nach Nährboden nach 10 Tagen bis zu 1—2 Monaten. Riesenkolonie auf Gelatine kraterförmig mit festem, mit Einsenkungen versehenem

Ring, auf Agar fest, knopfartig erhöht, mit feiner, großer Strahlung am Rande. Von SS. werden sehr gut assimiliert Äpfel-, Bernstein-, Citronen- und Milchsäure, Zucker nur schwach, am stärksten noch Lactose, am schwächsten Saccharose. Grenze der Entw. bei SS. zwischen $^1/_4$% (Essigsäure) und 2% (Äpfelsäure). Temp.-Optimum 23—25°; sehr empfindlich gegen hohe Tempp., bei 55° abgetötet. In Milch erst B. von S., die aber dann vollständig verbraucht wird. Keine alkohol. Gärung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **46**. 390—426. 18/10. Zürich. Inst. f. allg. Botanik der Univ.) SPIEGEL.

O. Morgenthaler, *Ein farbstoffbildender Bacillus aus Bienenlarven.* In abgestorbenen Bienenlarven fand sich neben einem dem Bacillus Alvei ähnlichen Organismus, einem kürzeren, sporentragenden Stäbchen und einem Bacillus aus der Mesentericusgruppe ein bewegliches aerobes Stäbchen, auf Agar 3—4 : 1 μ, mit endständigen Sporen, färbbar nach GRAM, das auf den gewöhnlichen Nährböden in 2 Varietäten auftritt, von denen die eine intensiv roten, die andere gelben Farbstoff bildet. Die rote Varietät entsteht erst in älteren Kulturen und besitzt der gelben gegenüber geringeres Peptonisierungsvermögen, sowohl für Gelatine, als für Milch. Sie stimmt in den wesentlichen Merkmalen mit dem von LE DANTEC (Ann. Inst. Pasteur **5**. 656) beschriebenen „Bacille rouge de Terre-Neuve" überein, der von FLÜGGE als *Bac. Danteci* in die Gruppe des Tetanusbacillus gestellt wurde. Der Bacillus zeigt weder für Bienen noch für weiße Mäuse Pathogenität. — Der rote und der gelbe Farbstoff scheinen nur verschiedene Konzentrationsstufen eines Farbstoffs zu sein und in die Gruppe der carotinähnlichen zu gehören. Sie sind unl. in W., A., Xylol, Toluol, Ä., Chlf. und HCl, wl. in h. KOH. Durch konz. H_2SO_4 wird besonders der rote schön blaugrün. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **46**. 444—50. Mit 1 Tafel. 18/10. Schweizerische milchwirtschaftl. u. bakteriolog. Versuchsanstalt Liebefeld bei Bern.) SPIEGEL.

F. Klose, *Bakteriologische und serologische Untersuchungen mit dem Fränkelschen Gasbrandbacillus.* Es sollte festgestellt werden, welche Rolle der FRÄNKELsche Gasbrandbacillus in der Ätiologie des Gasbrandes spielt. Zur Unters. gelangte das Material von 125 Fällen klinisch als sichere Gasphlegmone bezeichneter Erkrankungen. In 39 Fällen konnte hierbei der FRÄNKELsche Bacillus isoliert werden. Dieser bildet ein Toxin, dessen Nachweis im Blutserum der erkrankten Verwundeten, in der Exsudatfl. infizierter Meerschweinchen und in Traubenzuckerbouillonkulturen des Bacillus gelungen ist, und dessen Resorption als Hauptursache des Todes der Versuchstiere und der Menschen angesprochen wird. Das Toxin ist ziemlich thermostabil, es wird durch Einleiten von O und Zugabe von 0,5% Carbol nicht wesentlich geschädigt. Auch Sonnenlicht beeinträchtigt seine Wirksamkeit nach einigen Stunden nicht merklich. Durch subkutane Einverleibung des Toxins konnten die für Gasphlegmone charakteristischen anatomischen Gewebsveränderungen, durch intraperitoneale ein schweres Allgemeinkrankheitsbild bezw. der Tod der Versuchstiere erzeugt werden. Durch entsprechende Vorbehandlung von Kaninchen, Eseln und Pferden gelang es, ein Immunserum zu gewinnen, das bei prophylaktischer und therapeutischer Verabreichung eine wesentliche Erkrankung der Versuchstiere trotz der Infektion mit der dreifach tödlichen Dosis 24stündiger Hirnreikultur abwendete, bezw. bestehende Krankheitserscheinungen zur Rückbildung brachte. Da das Immunserum gegenüber einer spezifischen Intoxikation einen Immunisierungs- und Heilwert aufwies, und da es gelang, Toxin und Antitoxin dem Gesetz der Multipla entsprechend abzusättigen, so wird dasselbe als ein antitoxisches angesprochen. Günstige Ergebnisse, sowohl in prophylaktischer, wie in therapeu-

tischer Hinsicht wurden auch mit einem von einem Esel gewonnenen antibakteriellen Serum erzielt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **82**. 197—234. 20/10.] BORINSKI.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Gocht, *Händewaschen (Händedesinfektion) ohne Seife.* Vf. verwendet zum Reinigen der Hände fein gepulverte Stoffe wie „Blitzblankpulver" oder auch Gips. Die Hände werden gut angefeuchtet und 10 Min. lang mit dem Pulver und Bürste behandelt; darauf 3 Min. lang mit Hilfe eines sterilen Tupfers und 70%ig. A. abgerieben. An Stelle des reinen A. hat sich eine Mischung von 6 Tln. 70%ig. A., 3 Tln. Glycerin und 1 Tl. Paraffin. liqu., die jedesmal vor dem Gebrauch durchzuschütteln ist, gut bewährt. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 1262—3. 12/10. Berlin. Univ.-Inst. f. Orthopädie.) BORINSKI.

Walther Schrauth und **Walter Schoeller**, *Über die Desinfektionskraft komplexer organischer Quecksilberverbindungen.* III. *Mercurierte Phenole.* Auf Grund früherer Verss. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **70**. 24; C. **1912**. I. 596) mit Substitutionsprodd. des oxyquecksilberbenzoesaurem Natriums $HOHg \cdot C_6H_4 \cdot COONa$ war anzunehmen, daß die Wirksamkeit der geprüften Verbb. mit dem Ersatz der relativ stark s. Carboxylgruppe durch die viel schwächer s. Phenolgruppe, d. h. in den mercurierten Phenolen eine weitere Erhöhung erfahren würde. Die Verss. erstreckten sich, abgesehen von den zwei Formen des mercurierten Phenols selbst, auf solche Phenole, welche neben einem bezw. zwei Oxyquecksilberresten als Substituenten Halogen, Alkyl- oder Methoxygruppen enthielten. In allen Fällen konnte die schon früher gemachte Beobachtung bestätigt werden, derzufolge die Stellung der Substituenten im Benzolkern die Wirksamkeit beeinflußt. Ferner wurde gefunden, daß auch die Stellung des Oxyquecksilberrestes zur Phenolgruppe von Bedeutung ist. Es wurden einerseits nicht unerhebliche Unterschiede in der Desinfektionskraft der mercurierten drei isomeren Kresole festgestellt, von denen das m-Derivat die größte Wrkg. besitzt, andererseits zeigte sich, daß das o-Oxyquecksilberphenolnatrium dem p-Oxyquecksilberphenolnatrium an Desinfektionswert nicht unerheblich überlegen ist. Es ließ sich auch wiederum am Beispiel des Dioxyquecksilberphenolnatriums (Providol) zeigen, daß durch den Eintritt einer zweiten Oxyquecksilbergruppe in den Benzolkern die Desinfektionskraft nicht unerheblich gesteigert wird. Die geprüften Verbb. wurden durch Behandlung der organischen Grundkörper mit der berechneten Menge Quecksilberacetat im alkohol. Lösungsmittel hergestellt. Die durch Umkrystallisation gereinigten Prodd. wurden in der berechneten Menge Natronlauge gelöst und mit W. auf den gewünschten Hg-Gehalt gebracht. Als besonders wirksam haben sich unter den geprüften Präparaten das *Oxyquecksilber-o-chlorphenolnatrium* und das *Dioxyquecksilberphenolnatrium* erwiesen. Ihre Bedeutung für die Praxis wird dadurch erhöht, daß sie im Gegensatz zu allen bisher bekannten chemischen Substanzen auch bei Gegenwart von Seife keine Abschwächung erfahren und außerdem in Seifen, die vorwiegend auf den Alkalisalzen gesättigter Fettsäuren bestehen, dauernd unzersetzt haltbar sind. Die in den Arzeneischatz eingeführten Präparate dieser Art (*Afridol-* und *Providolseife*) haben sich gut bewährt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **82**. 279—88. 20/10. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Th. Messerschmidt, *Das Desinfektionsvermögen der Metalle und seine Ursachen mit besonderer Berücksichtigung der Wirkung des Kupfers.* Die Ergebnisse der Arbeit werden folgendermaßen zusammengefaßt: Das französische Kupfergeschoß

wirkt ebenso wie Gebrauchsgegenstände aus Cu und sonstiges technisches Cu in Nährböden auf alle Bakterien unter geeigneten Bedingungen keimtötend. Die in W. unl. reinen Kupferoxyde haben qualitativ und quantitativ die gleiche Wrkg. wie das Metall. Die keimtötende Wrkg. wird verursacht durch verschiedene Cu-Verbb., die sich über das basische Kupfercarbonat in den Nährböden bilden. Es entstehen aus diesen anfangs Cuproverbb., die durch Aufnahme von O in Cupriverbb. übergehen. Als keimtötend wird ein Cu-Salz, das im Nährboden ohne Bakterienwrkg. entsteht, und zwar mit Wahrscheinlichkeit das Cu-Lactat, angesprochen. Eine Cu-Peptonverb. hatte keine desinfizierenden Eigenschaften. Hyphomyceten wurden durch Cu-Verbb. in Nährböden am Wachstum nicht behindert. Die Keimarmut der kupferhaltigen Münzen oder Gebrauchsgegenstände beruht auf der Lsg. des Cu zu Salzen. Das Anion dieser Verbb. stammt aus dem Schweiß; in der Hauptsache dürften es Reste der Fettsäuren, besonders der Buttersäure sein. Metallisches Cu als solches u. ebenso alle nicht gelösten Metalle desinfizieren nicht, wenn nicht Lösungsmittel auf ihnen vorhanden sind. Die chemisch reinen Metalle Cu und Ag sind wesentlich weniger wirksam in Nährböden als die nicht reinen technischen Metalle. In Nährböden bilden stark desinfizierende Salze: Cu, Sb, As, Zn, Mg und Pb; weniger wirksam sind: Ag, Cd, Bi, Mn und Ni; unwirksam sind: Au, Hg, Al, Sn, Fe, Pd und Pt. Diese Angaben beziehen sich auf chemisch reine Elemente. Die Verhütung des Keimwachstums durch Metalle in Nährböden und an Gebrauchsgegenständen beruht auf ihrer Löslichkeit zu desinfizierenden Metallsalzen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **82**. 289—326. 20/10. Straßburg i. E. Inst. f. Hyg. u. Bakt. an d. Univ.) BORINSKI.

Heinrich Lange, *Über Desinfektion mit trockener Heißluft.* Es sollte die Verwendbarkeit von trockener Heißluft für Desinfektionszwecke geprüft werden. Die Versuche haben ergeben, daß ruhende trockene Heißluft von 110° bei einer Einwirkungsdauer von 1 Stunde alle in Betracht kommenden Krankheitskeime abtötet. Zur Abtötung von Staphylokokken sind 2 Stdn. erforderlich, zur Abtötung von Milzbrandsporen die gleiche Zeit bei 120°. Eine Steigerung der Temp. über 110° behufs Abkürzung der Abtötungszeit ist wegen der Schädigung der Objekte praktisch ausgeschlossen. Bewegte Heißluft bietet gegenüber ruhender keine Vorteile. Ruhende Heißluft erhitzt die Objekte erheblich langsamer als Dampf von gleicher Temp., grobporige Objekte etwas schneller als feinporige. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **82**. 327—50. 20/10. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Leybold, *Vergiftung durch Gase der Ammoniakfabrik.* Es wird über einen Vergiftungsfall durch die bei der Herst. von schwefelsaurem Ammonium auftretenden Gase (H_2S, HCN) mit tödlichem Ausgange berichtet. (Journ. f. Gasbeleuchtung **59**. 56—57. 6/5. Hamburg.) PFLÜCKE.

G. Dittrich, *Ein Todesfall nach dem Genuß von Inocybe frumentacea (Bull.) Bres.* Vf. beschreibt einen Vergiftungsfall durch den *Pilz* Inocybe frumentacea (Bull.) Bres. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **34**. 424 — 27. 28/9. [6/7.] Breslau.) SCHÖNFELD.

G. Fendler, *Verzinkte Gefäße für Einmachezwecke.* In der Pharmazeutischen Zeitung (vgl. Pharmaz. Ztg. **61**. 617 u. 627) ist von redaktioneller Seite die Auffassung vertreten worden, daß die Befürchtungen und Warnungen, welche von amtlichen Stellen, bzgl. der Verwendung verzinkter Gefäße für Einmachezwecke bekannt gegeben worden sind, geeignet seien, die unnötige Beseitigung großer Mengen wertvoller Nahrungsmittel zu veranlassen. Vf. führt aus der Literatur und der eigenen Praxis Belege dafür an, daß es sich bei der Aufnahme von Zn

durch Nahrungsmittel nicht nur um belanglose Spuren handelt, sondern mitunte um beträchtliche Mengen, die nicht als unbedenklich angesehen werden könner In einem Pflaumenmus, der in einem verzinkten Waschkessel eingekocht worde war, wurden 0,52% Zink, entsprechend 2,3 g Zinksulfat in 100 g Pflaumenmu aufgefunden. Die günstigen Erfahrungen, die mit verzinkten Eisenrohren un Röhren von Reinzink für Wasserleitungszwecke gemacht worden sind, lassen sic nicht ohne weiteres auf die Verwendung verzinkter Kessel für Einmachezweck übertragen. (Pharmaz. Ztg. **61**. 656. 25/10. Berlin. Chem. Abt. d. Medizinalamte der Stadt.) BORINSKI.

Zinkhaltige Marmeladen. Der als Dr. B. zeichnende Vf. hält die Bedenker die von amtlicher Seite gegen die Verwendung verzinkter Gefäße und gegen de Genuß darin gekochter Speisen geäußert worden sind (vgl. vorst. Ref.), nicht i jedem Falle für berechtigt. Einen vom Kaiserl. Gesundheitsamt mitgeteilten Fal in welchem in 1 kg Mus 4 g Zn ermittelt wurden, betrachtet er als vereinzelte Vorkommnis, das nicht verallgemeinert werden dürfe. Er selbst hat in verzinkte Gefäßen verschiedene Marmeladen gekocht, ohne daß diese irgend welche Beei trächtigungen in geschmacklicher oder gesundheitlicher Hinsicht erlitten habe (Pharmaz. Ztg. **61**. 656. 25/10. Lichterfelde.) BORINSKI.

H. Kuttenkeuler, *Die Chemie der Nahrungs- und Genußmittel in den Jahre 1914 und 1915.* Zusammenfassende Besprechung der allgemeinen Verhältnisse a dem Gebiete der Nahrungs- u. Genußmittel, neuer Gesetze u. Verordnungen, in besondere zur Gewährleistung der Durchführung der Volksernährung, neuer Frisch haltungsmittel u. neuer Untersuchungsverfahren für Nahrungs- u. Genußmittel Gebrauchsgegenstände mit Ausnahme von Milch und Molkereierzeugnissen, d Brauerei, Bakteriologie u. des W. (Chem.-Ztg. **40**. 789—91. 16/9. 799—801. 20/ 819—21. 27/9. 843—45. 4/10. 861—64. 11/10.) RÜHLE.

Stan. Ljubowski, *Das Casein, seine Herstellung und Verwendung.* Zusamme fassender Bericht über die Darst. von Casein aus der Milch u. von Pflanzencasei über die physikalischen u. chemischen Eigenschaften des Caseins u. über die Ve wendung von Casein in der Anstrich- u. Maltechnik, zum Kleben u. Kitten us (Seifensieder-Ztg. **43**. 708—709. 30/8. 730—31. 6/9. 751—52. 13/9. 769—70. 20/ 788—89. 27/9. 809—10. 4/10. 827—28. 11/10. 864. 25/10.) SCHÖNFELD.

N. und **H.**, *Neue Ölquellen.* Angaben über den Ölgehalt einer Anzahl selb untersuchter Samen u. über die Kennzahlen der dabei erhaltenen Fette. Der G halt an Öl betrug in Prozenten bei: Spargel (Samen) 11,7; Linde (Frucht ohne Sti u. Fahne) 9,4; Ahorn, Acer pseudoplatanus (ganze Frucht) 2,8; Ahorn, acer plat noides (ganze Frucht) 4,5; Birne (Kerne) 21,3; Apfel (Kerne) 22,5; Kanariensaat von Phalaris canariensis (Samen) 5,6; Ulme, Ulmus campestris (ganze Frucht, m Bzl. ausgezogen) 14,2, 15,3 u. 7,8. Der Ölgehalt wurde mit einer Ausnahme dur Ausziehen mit PAe. festgestellt. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 337—38. 5/9. [28/8 RÜHLE.

Hermann Dold und **Li mei ling**, *Bakteriologische Untersuchungen über d faulen Eier der Chinesen.* Bei der bakteriologischen Unters. der in China vielfa als Delikatesse genossenen faulen Eier wurden im wesentlichen sporentragend obligat oder fakultativ anaerob wachsende Arten von Bakterien gefunden. D überwiegende Mehrzahl der Bakterien war nicht pathogen, daneben fanden si aber auch Krankheitserreger, wie Tetanus, Rauschbrandbacillen und Milzbran bacillen. (Arch. f. Hyg. **85**. 300—8. [27/3.] Shanghai. Inst. f. Hygiene u. Bakteri der Deutschen Medizin- u. Ingenieurschule.) BORINSKI.

Anton Brtnik, *Über die Verpilzung der Eier.* (Vgl. Postolka, S. 755 und Kossowicz, S. 756.) Die Verss., bei denen Eier teils für sich, teils nach verschiedenartiger mechanischer Behandlung und verschieden langer Aufbewahrung, teils nach Aufenthalt in mit verschiedenen Pilzarten beimpftem Maltoseagar, wonach sie äußerlich mit Pilzrasen überzogen waren, auf Bakterien und Pilze untersucht wurden, ergaben folgendes: Aus hygienisch einwandfreien Betrieben entnommene, auch bei Lagerung und Transport nicht mißhandelte Eier sind gegen das Eindringen von Pilzen außerordentlich widerstandsfähig; mit einer einzigen Ausnahme, wo sich Bakterien fanden, erwiesen sich derartige Eier demgemäß auch vor der Beimpfung keimfrei. Der Widerstand gegen die künstliche Infektion dauerte bei ihnen bis zu 3 Monaten und länger. Sogenannte frische Markteier zeigten dagegen von vornherein Bakteriengehalt und ließen die zur Infektion benutzten Schimmelpilze einwandern. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **46**. 427 bis 444. 18/10. Wien. Lehrkanzel f. Fleischhygiene der K. u. K. tierärztlichen Hochschule.) Spiegel.

G. Haberlandt, *Leguminosenblätter als Nahrungsmittel.* Anregung, Laubblätter verschiedener Leguminosen, insbesondere der Luzerne, als relativ eiweißreiches Gemüse, für Nahrungszwecke zu verwenden. (Naturwissenschaften **4**. 361—63. 30/6. Berlin-Dahlem.) Schönfeld.

A. Beythien, H. Hempel, P. Pannwitz und **E. Spreckels**, *Mitteilungen aus der Praxis des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden.* 1. *Marmeladen.* Es wird auf die hauptsächlich aus einem künstlich gefärbten, versüßten und aromatisierten Mehlkleister mit sehr wenig oder keinem Zusatze von Fruchtfleisch bestehenden Marmeladen verwiesen und ihre Beurteilung an Hand der bestehenden Bestimmungen besprochen. — 2. *Wurstersatzmittel.* Zus. und Beurteilung einiger solcher Erzeugnisse, wie „Hansapaste" (Gemisch von Muskelfleisch mit Fett, etwas Mehl und Gewürz) und „Fischwurst" (Fischfleisch mit viel Grütze und wenig Schlachtabfällen). *Robbenfleisch* zeigt die Zus. (%) in Tabelle I.

Tabelle I.

	Salzfleisch	Salzfreies Fleisch, nach dem Wässern
Wasser	48,75	59,45
Stickstoffsubstanz	28,08	34,24
Fett	1,89	2,33
Asche	18,96	—
Kochsalz	18,00	—
Kochsalzfreie Asche	0,96	1,17

Tabelle II.

	1.	2.	3.
Wasser	10,00	10,00	10,00
Rohprotein	10,13	11,29	11,67
Davon verdauliches Reineiweiß	2,17	2,64	2,91
Rohfett	3,80	3,73	4,41
Stickstofffreie Extraktstoffe	30,40	27,75	27,05
Rohfaser	32,24	35,35	34,76
Asche	13,43	11,88	12 11
Davon Sand	3,05	2,96	3,12
Futterwerteinheiten	58,26	57,79	59,21

Tabelle III.

	Ganze Früchte	Samen	Flügel
Wasser	9,94	6,45	12,66
Rohprotein	20,78	41,99	4,27
Rohfett	18,01	23,74	13,55
Rohfaser	10,94	6,34	14,52
Stickstofffreie Extraktstoffe	31,10	12,78	45,36
Asche	9,23	8,70	9,64
Futterwerteinheiten	103,7	144,3	81,0

Tabelle IV.

	Ulmenfett	Hanföl
$D.^{15}$	0,938	0,925—0,931
F.	$+2^0$	—
E.	$+4,5^0$	-27^0
Refraktion bei 25^0	42,3	—
Refraktion bei 40^0	34,2	—
VZ.	280,2	192—195
Reichert-Meiszlsche Zahl	3,8	—
Jodzahl	18,4	141—166

Gegen die Verwendung dieses Fleisches sind bei entsprechender Kennzeichnung keine Bedenken zu erheben. — 3. *Salatölersatzstoffe.* Erörterung der Zus. u. Beurteilung. — 4. *Futtermittel.* 3 Proben *Panseninhalt* mit 71,96, 5,67 u. 18,46% W. (die beiden letzten Proben waren getrocknet) besaßen die Zus. in Tabelle II. umgerechnet auf einen Gehalt von 10% W. (%).

Eine Verwendung des Futtermittels ist nicht aussichtslos. Ulmenfrüchte hatten die Zus. in Tabelle III. (%).

Der Nährwert ist also recht beträchtlich. Das Fett zeigt die Kennzahlen in Tabelle IV., verglichen mit denen des Hanföls.

Trotz der nahen Verwandtschaft beider Stammpflanzen sind beide Fette völlig verschieden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 305—16. 1/10. [26/7.].) Rühle.

J. Prescher, *Mitteilungen aus der Praxis des staatlichen chemischen Untersuchungsamtes Cleve* (Vorsteher: M. Fritzsche). 1. *Beiträge zur Untersuchung von Kakao und Kakaobutter.* Kritische Erörterung zurzeit hierzu gebräuchlicher Verff. — 2. *Berechnung des Talggehaltes in Fettgemischen.* Berechnung des Verhältnisses von Schmalz zu Talg in Fettgemischen mit Hilfe der Kennzahlen (Jodzahl) an Hand der Mansfeldschen Erörterungen (Untersuchung der Nahrungsmittel. Franz Deutikes Verlag, Leipzig-Wien 1905, Seite 53). — 3. *Alkalihaltige Speisefette.* Ein Gehalt an Alkali ist durch Schütteln des Fettes mit dem gleichen Raumteile W. u. Prüfen mit Lackmuspapier zu erkennen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 316—20. 1/10. [4/8.].) Rühle.

Medizinische Chemie.

F. Arnheim, *Erfahrungen mit dem Dauerhefepräparat Biozyme.* In verschiedenen Fällen von Furunkulose, Hautunreinigkeiten und Hautausschlägen hat sich die Biozymedauerhefe gut bewährt. Sie besitzt eine hohe Gärkraft und ist auch für die Best. des Harnzuckers gut verwendbar. (Therapie d. Gegenwart **1916**. September; Sep. vom Vf. 2 Seiten.) Borinski.

Fonzes-Diacon und **A. Astruc**, *Kriegsverband mit nascierendem, löslich gemachtem Jod.* Die in dem Verbandpäckchen des Soldaten enthaltenen beiden Tampons aus Watte und Gaze sind, erstere mit einer Lsg. von KJO_3 und überschüssigem KJ, letztere mit einer schwachen Säurelsg. getränkt. Die KJO_3-Menge entspricht 0,08—0,10 g Jod. Das aus der Wunde austretende Blut, welches die mit der Gaze bedeckte Watte anfeuchtet, ruft die B. von freiem Jod hervor, welches durch das überschüssige KJ in Lsg. gehalten wird. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 123—25. 15/3. 1915.) DÜSTERBEHN.

A. C. Hollande, *Durch Einspritzen von Petroleum oder Terpentinöl unter die Haut erzeugte Geschwüre; Erkennung dieser Substanzen in dem gebildeten Eiter.* (Vgl. A. Ch. Hollande, Lepeytre u. Gaté, Journ. Pharm. et Chim. [7] **12**. 345; C. **1916**. I. 1200.) Einspritzungen von 1—2 ccm Terpentinöl oder Petroleum unter die Haut sind dazu benutzt worden, an einer beliebigen Stelle des Körpers zum Zwecke einer Täuschung Geschwüre hervorzurufen. In den Fällen, wo sich beim Öffnen der Geschwüre die Ggw. von Petroleum oder Terpentinöl nicht bereits durch den Geruch zu erkennen gibt, kann man den Eiter in folgender Weise prüfen. — 1. Mkr. Unters. Man beobachtet u. Mk. farblose Öltröpfchen, die aus Petroleum oder Terpentinöl bestehen, möglicherweise aber auch von einem ölhaltigen Verband stammen und in diesem Falle Vaselinöl oder pflanzliche Öle sein können. Nach Berührung mit einer 2%ig. wss. Osmiumsäurelsg. werden die Tröpfchen von Terpentinöl, Petroleum und pflanzlichen Ölen geschwärzt, während Vaselinöl und Paraffinöl sich nicht merklich färben. Läßt man auf dem Objektträger 1 bis 2 Tropfen einer 1%ig. alkoh. Lsg. von Nilblau eintrocknen, bringt auf den Rückstand etwas von dem fraglichen Eiter und legt ein Deckglas auf, so beobachtet man, daß die Tröpfchen von Petroleum eine goldgelbe, diejenigen von Terpentinöl eine braungelbe, diejenigen von pflanzlichen Ölen eine granatrote Farbe annehmen, während Vaselin- und Paraffinöl nur ganz schwach gelblich gefärbt werden. Bei Nichtverwendung eines Deckglases verdunsten die goldgelben, bezw. gelbbraunen Tröpfchen allmählich. — Bringt man bei den Nilblaupräparaten zwischen Objektträger und Deckglas etwas Acetaldehyd, so sieht man, daß sich die Tröpfchen von Terpentinöl sofort, diejenigen von Petroleum etwas langsamer lösen, während diejenigen von pflanzlichen Ölen ungel. bleiben und sich entfärben, um dann wie die in Lsg. gegangenen Petroleumtröpfchen eine blaßblaue Färbung anzunehmen. Die Tröpfchen von Vaselin- und Paraffinöl verändern sich hierbei nicht.

2. Chemische Rkk. Man bereitet sich eine alkoh. Lsg. des Eiters im Verhältnis von 2 ccm des letzteren auf 5 ccm A. und filtriert nach $^1/_4$ Stde. 2 ccm H_2SO_4 versetzt man mit 2—3 Tropfen der alkoh. Eiterlsg., schüttelt und gibt einen Tropfen Formaldehydlsg. hinzu, worauf die Fl., wenn Petroleum zugegen ist, eine intensiv braune Färbung annimmt. Normaler Eiter oder solcher mit Terpentinöl oder pflanzlichen Ölen gibt diese Rk. nicht. — Mischt man 450 ccm W., welches mit Pikrinsäure gesättigt ist, mit 5—10 ccm der alkoh. Eiterlsg., so scheidet sich nach einigen Minuten etwa vorhandenes Petroleum an der Oberfläche der Fl. als schwärzlich schillernden Streifen, als Ring oder orangegelb gefärbte Tröpfchen ab, wobei gleichzeitig ein Petroleumgeruch deutlich wahrnehmbar ist. Bildet sich ein farbloser Ring, oder scheiden sich farblose Tröpfchen an der Oberfläche der Fl. ab, so geben sich diese durch den Geruch als Terpentinöl zu erkennen. In diesem Falle ist der Nachweis des Terpentinöles auch durch die Rk. von Riban, sowie auch durch die Rkk. mit HNO_3 und Jod zu führen. Auch zeigt der Harn in den ersten Tagen nach erfolgter Einspritzung von Terpentinöl den charakteristischen Veilchengeruch. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **13**. 337—40. 1/6.) Düsterbehn.

Moriz Oppenheim, *Über eine durch unreines Vaselin als Salbengrundlage verursachte Hauterkrankung.* Bericht über einige Fälle von Hauterkrankungen, welche nach Gebrauch von mit unreinem Vaselin hergestellten Salben aufgetreten waren. Das Vaselin zeichnete sich schon äußerlich durch einen intensiven Petroleumgeruch, durch eine schmutzige braungelbe Farbe u. durch die fehlende Transparenz aus. (Wien. klin. Wchschr. **29**. 1293—99. 11/10. Wien. Vereinsreservespital Nr. 1 vom „Roten Kreuze".) BORINSKI.

Frank C. Becht und **Arno B. Luckhardt**, *Der Ursprung der Antikörper in der Lymphe.* Es wurden normale Hunde in der Weise passiv immunisiert, daß sie in kreuzweisen Kreislauf mit aktiv immunisierten gebracht wurden. Als Antigene dienten gewöhnlich Ratten- oder Ziegenblut, einigemal auch Typhusbacillen. Stets zeigte sich bei dem passiv immunisierten Tier die Konzentration der Antikörper größer im Serum, als in der Thorakallymphe und in dieser größer, als in der Nackenlymphe. Dies ist die gleiche Reihenfolge, die von GREER und BECHT (Amer. Journ. Physiol. **25**. 292; C. **1910**. I. 1368) bei aktiv immunisierten Tieren gefunden wurde, und es ist daraus zu schließen, daß auch bei solchen die Antikörper der Lymphe aus dem Blute durch direkten Austausch hervorgehen. Es wurde kein Anzeichen dafür gefunden, daß sie etwa von den Geweben ausgehen und am Orte der B. in den Lymphstrom entleert werden. (Amer. Journ. Physiol. **40**. 366—71. 1/4. [19/2.] Chicago. Hull-Physiolog. Lab. der Univ.) SPIEGEL.

L. Camus, *Über den Impfschutz im Gefolge intravasculärer Injektionen von Lymphe.* Die intravasculäre Einverleibung wurde gewählt, um einige bei der üblichen Art des Impfens vorhandene Fehlerquellen auszuschließen. Es ergab sich mit aller Schärfe, daß die Zeit, die bis zum Eintritt der Immunität vergeht, sich mit der Menge des benutzten Impfstoffs ändert. Durch Nichtberücksichtigung dieses Einflusses erklären sich die bisher stark voneinander abweichenden Angaben über die Dauer der Latenzzeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 338—40. 2/10. SPIEGEL.

Carl Pöhlmann, *Über Menthol-Eukalyptolinjektionen bei Lungentuberkulose.* Die von BERLINER (vgl. S. 73) für die Behandlung von Lungenkranken empfohlenen Menthol-Eukalyptolinjektionen haben sich im allgemeinen gut bewährt. In einigen wenigen Fällen traten — wahrscheinlich infolge örtlicher Schädigung des Gefäßsystems — so unangenehme Begleiterscheinungen auf, daß die Behandlung ausgesetzt werden mußte. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1452. 10/10. Aus der Vereinsheilstätte Belzig.) BORINSKI.

Theodor Lackmann und **Otto Wiese**, *Über Optochin bei Malaria tertiana.* In einer Reihe von Malariafällen wurde Optochin mit befriedigendem Erfolg angewendet. Mit dem Einsetzen der Behandlung wurde ein ebenso schnelles Schwinden der Krankheitserreger, sowie der Krankheitserscheinungen beobachtet wie bei der Chinintherapie. Es wurden täglich 5 mal 0,2 g Optochin in zweistündigen Abständen gegeben. Unangenehme Nebenwrkgg. wurden nie beobachtet. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1463—64. 10/10.) BORINSKI.

Friedrich Teichmann, *Zur Behandlung des Fleckfiebers mit Silbermitteln.* Bericht über den Verlauf einer Fleckfieberendemie. Es handelte sich um 33 Erkrankungen. Die letzten 10 Fälle wurden mit intravenösen Silberinjektionen behandelt und gingen sämtlich in Heilung über, während von den nicht mit Silber behandelten Kranken 21,5% starben. Die von COGLIEVINA (vgl. S. 416) mit-

eteilten Erfahrungen bzgl. der günstigen Einw. von Silberlsgg. bei Fleckfieber onnten demnach bestätigt werden. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 1256—58. 12/10.) Borinski.

H. Hamdi, *Über die Ergebnisse der Immunisierungsversuche gegen Typhus exanthematicus.* Die 1—2-malige Injektion von Typhusblut vom floriden Exanthemtadium u. die einmalige Injektion von Rekonvaleszentenblut bewirkt keine absolute mmunität. Bei späterer Ansteckung ist der Krankheitsverlauf jedoch gutartig. Dagegen gibt die 3-malige Injektion von Typhusblut vom floriden Exanthem und ie 2-malige Injektion von Rekonvaleszentenblut eine absolute Immunität. Die ncubationszeit des Typhus exanthematicus beträgt 5—23 Tage. Die Inaktivierungseit des Typhusblutes beträgt bei 60—62° 30 Minuten, bei niedrigen Tempp. je ach dem Grade derselben 24—42 Stdn. Das zu Impfzwecken entnommene Blut uß bis zum Erkalten, und wenn man die Inaktivierung durch Wärme vornimmt, iederum bis zum Erkalten geschüttelt werden. Das Impfblut ist vor dem Gerauch gründlich durchzuschütteln. Der Impfstoff ist noch 12 Tage nach der Darst. wirksam. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **82**. 235—42. 20/10. Aus den Etappenkrankenhäusern in Ersindjan.) Borinski.

Ludwig Kaufmann, *Zur Bekämpfung der Läuseplage.* Verss. zur Bekämpfung er Kleiderlaus mittels *Sulfoform.* Das Sulfoform enthält Schwefel in außerrdentlich labiler Form und zeichnet sich durch seine völlige Geruchslosigkeit und roße Löslichkeit in Ölen aus. Zu den Verss. wurde eine Lsg. in A. und Ricinusöl ngewandt. Die erzielten Ergebnisse waren sehr befriedigend. (Berl. klin. Wchschr. **3**. 1152—54. 16/10. Berlin-Wilmersdorf.) Borinski.

H. Conradi und **R. Bieling**, *Über Fehlerquellen der Gruber-Widalschen Reaktion.* Es wurde gefunden, daß die im Organismus durch einen vorausgegangenen mmunisierungsprozeß gebildeten spezifischen Agglutinine durch einen andersrtigen Infektionserreger zur Neubildung veranlaßt werden. Es erscheint danach eraten, bei Schutzgeimpften die im Laufe eines Krankheitsprozesses festgestellte tärkezunahme der Gruber-Widalschen Rk. nicht mehr als ein zuverlässiges eichen für das Vorliegen einer Typhuserkrankung zu betrachten. Die ansteigenen Agglutininwerte zeigen entweder das Vorausgehen oder das Bestehen einer atürlichen oder künstlichen Infektion mit Typhusbacillen an. Für die unspezische Erscheinungsform der Gruber-Widalschen Rk., welche auf Immunisierungsorgänge der Vergangenheit und nicht der Gegenwart hinweist, wird die Bezeichung *„anamnestische Serumreaktion"* vorgeschlagen. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 280—82. 19/10.) Borinski.

Pharmazeutische Chemie.

Hooper, *Die Drogenquellen von Indien und den Kolonien.* Es wird auf die öglichkeit hingewiesen, fast sämtliche notwendigen Rohstoffe aus den Kolonien zu beziehen. Im Anschluß hieran bespricht Vf. einige mit dem Krieg zusammenängende wirtschaftliche Fragen. (Pharmaceutical Journ. [4] **43**. 49—52. 15/7.) Düsterbehn.

Francis H. Carr, *Der Einfluß des Krieges auf die Herstellung synthetischer rzneimittel.* Es werden die Schwierigkeiten besprochen, die dem Ersatze der bisher zumeist aus dem Auslande (Deutschland) bezogenen synthetischen Arzneimittel in England entgegenstehen, und Maßnahmen erörtert, diese Schwierigkeiten zu berwinden. Solche werden hauptsächlich in einem engen Zusammenarbeiten mit

der Teerfarbenindustrie, die die erforderlichen Robstoffe u. Zwischenprodukte zu liefern hat, gefunden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 789—92. 31/7. [20/7.*].) RÜHLE

Felix Mendel, *Kohlensäurewundpulver zur vaginalen Pulverbehandlung.* Vf schreibt der Kohlensäure in statu nascendi eine starke baktericide Wrkg. zu und empfiehlt ihre Anwendung in Form eines aus doppeltkohlensaurem Natron, Weinsäure und Zucker gemischten Pulvers für die Vaginalbehandlung. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1386—88. 26/9. Essen.) BORINSKI.

E. Wernecke, *Phenyläthylhydantoin (Nirvanol), ein neues Schlaf- und Beruhigungsmittel.* Das unter dem Namen Nirvanol (Hersteller: Farbwerke vorm. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING, Höchst a. M., u. Chem. Fabrik v. HEYDEN, Radebeul b. Dresden) in den Handel gebrachte Prod. ist γ,γ-Phenyläthylhydantoin. Es besteht aus farb- u. geruchlosen Krystallblättchen, die nahezu geschmacklos sind. Es löst sich in k. W. 1 : 1650, in h. W. 1 : 110, in A. 1 : 20. Das Na-Salz ist leicht in W. u. besitzt einen süßlich bitteren Geschmack. An der Luft verliert es unter B. von Carbonat teilweise die Löslichkeit. (Dtsch. med. Wchschr. **42**. 1193—94. 28/9. Heilanstalt Fichtenhof in Schlachtensee.) BORINSKI.

C. Bachem, *Ein neuer brauchbarer Glycerinersatz.* Vf. empfiehlt als einen nahezu gleichwertigen Ersatz für Glycerin das Äthylenglykol. Es wird nach einem neuen Verf. zu billigem Preise von der Firma TH. GOLDSCHMIDT, A.-G., Essen hergestellt u. gelangt unter dem Namen *Tegoglykol* in den Handel. In der pharmazeutischen Praxis ist es auch da verwendbar, wo Perkaglycerin versagt. So läßt es sich mit Acid. tannicum, Thigenol, Ichtyol usw. mischen. Es ist praktisch ungiftig, seine Hygroskopizität ist sehr beträchtlich. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1475. 10/10. Bonn. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Theodor Sachs, *Lotional, eine fettlose Salbe.* Vf. hat aus Zinkoxyd u. essigsaurer Tonerde ein pastenartiges Präparat hergestellt, welches sich als fettfreie Salbe bei einer Anzahl von Hautkrankheiten gut bewährt hat. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 1156—57. 16/10. Frankfurt a. M. Dermatolog. Univ.-Klinik.) BORINSKI.

Berliner, *Über die Verwendung des Balnacids.* Balnacid (Hersteller: Dr. NÖRDLINGER, Flörsheim a. M.) hat sich bei verschiedenen Affektionen als Einstreichungsmittel gut bewährt. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 1157. 16/10. Breslau.) BORINSKI.

Hans Oppenheim, *Über ein neuartiges, konstantes Mutterkornpräparat. (Zugleich ein Beitrag zur Stabilisierung arzneilicher Drogen.)* Die meisten der aus Pflanzen gewonnenen Heilmittel verändern bei längerem Lagern ihre Zus. und büßen hierdurch an Wirksamkeit ein. Die Ursache dieser Vorgänge ist auf die Wrkg. von Enzymen, und zwar hauptsächlich der Hydrolasen und Oxydasen zurückzuführen. Von MAX WINKEL ist nun ein Verf. angegeben worden, um durch Alkoholdampfsterilisation die Enzyme zu zerstören, ohne daß die arzneilich wirksamen Bestandteile der Pflanzen hierbei angegriffen werden. Vf. hat zwei auf diese Weise stabilisierte Mutterkornpräparate geprüft und beobachtet, daß sie während einer Zeitdauer von 2 Jahren ihre volle pharmakodynamische Wirksamkeit bewahrt haben. Die Präparate werden unter dem Namen *Tabl. Secalis „Loster"* und *Ergotin „Loster"* in den Handel gebracht. (Hersteller: Chem. Institut Dr. LUDWIG ÖSTREICHER, Berlin.) (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 1295—96. 19/10. Berlin-Steglitz.) BORINSKI.

Mineralogische und geologische Chemie.

v. Rosický, *Über die Symmetrie des Steinsalzes.* Die Ätzverss. des Vf. wiederegen mit Sicherheit die Zugehörigkeit des Steinsalzes zur Holoedrie des regulären ystems: I. Symmetrisch liegende Ätzfiguren. Quadrate mit zur Würfelkante arallelen Seiten wurden z. B. mit folgenden Ätzmitteln erhalten: a) 100 NaCl : 1 HNO_3 onz., Versuchsdauer 1 Tag; b) 100 NaCl : 1 $C_2H_4O_2$ konz. in 2 Tagen; c) 100 NaCl : HCl konz. in 2 Tagen; d) 100 NaCl : 1 H_2SO_4 : 1 H_2O in 1 Tage; e) 100 NaCl : 1 KCl n 1 Tage. — II. Asymmetrisch liegende Ätzfiguren sind immer rechts gedreht; hre Schiefe — an Reflexen am zweikreisigen Goniometer bestimmt — schwankt m ganzen zwischen 6 u. 30°. Erhalten wurden sie mit: a) NaCl konz. Lsg. + enig H_2O, Versuchsdauer 2 Tage, Schiefe der Reflexe 10—11° und 15—17°;) 120 NaCl : 1,2 H_2O, Versuchsdauer 2 Tage, Drehung + 8—10°; c) 100 NaCl : 1 H_2O 1 Tage, Schiefe 10°; d) 500 NaCl : 5 H_2O, Versuchsdauer 3 Tage, Ätzfiguren teils ymmetrisch, teils um 6—7° gedreht; e) 100 NaCl : 1 H_2O, Versuchsdauer 6 Tage,)rehung 10—12°; f) 100 NaCl : 1 H_2O, in 3 Tagen, die Ätzfiguren bestehen aus ymmetrisch gelegenen Tetrakishexaeder- und asymmetrischen, um 27—28° gerehten (hkl)-Flächen; g) 100 NaCl : 2 Na_2CO_3 in 2 Tagen, Schiefe 20—25° u. 28—30°. - III. Symmetrische Rippen erhielt Vf. z. B. mit der Lsg. 100 NaCl : 5 H_2O in 5 Tagen. — IV. Asymmetrische Rippen: mit der Lsg. 100 NaCl : 2 Na_2CO_3 wurden ehr deutliche, um 25—29° rechts gedrehte Rippen erhalten. — V. Der Lösungsörper des Steinsalzes ist ein Tetrakishexaeder. Die Proben, welche asymmetrische tzfiguren u. Rippen ergaben, waren vorher sorgfältig auf Reinheit geprüft worden. ěborník Klubu přírodovědeckého. Prag **1914**. No. 6. 20 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. **916**. II. 15—16. 12/8. Ref. Slavík.)

Etzold.

N. Zenzén, *Mineralogische Notizen: 1. Das Krystallsystem des Ganomalits.* f. teilt die Resultate einiger wesentlich optischen Unterss. an Ganomalit mit. isher wurde das Mineral für tetragonal gehalten, Vf. fand es zwar einachsig, aber if Grund der Spaltbarkeit nach einem hexagonalen Prisma hexagonal. Die basale paltbarkeit ist weniger gut. Die Lichtbrechung ist hoch, ca. 2, die negative oppelbrechung sehr variabel ($\varepsilon - \omega = 0{,}009$—$0{,}46$). Der nahe verwandte Nasonit urde von Palache bereits als hexagonal erkannt, so daß sich die chemische nalogie beider Mineralien also auch auf das Krystallsystem erstreckt. (Geol. ören. i Stockholm Förh. **37**. 294—98; N. Jahrb. f. Mineral. **1916**. II. 25. 12/8. ef. Goldschmidt.)

Etzold.

C. Doelter, *Über die Natur der Mineralfarben.* Frühere Unterss. (Sitzungsber. . Akad. Wiss. Wien **121**. 891; C. **1914**. I. 288) fortsetzend, prüfte Vf., ob durch adiumstrahlen verursachte Färbungen von begleitenden Mineralien, von radioktiven Quellen, von der Radioaktivität der Gesteine herrühren, oder ob sie auch n der eigenen Radioaktivität herrühren können, wie Strutt für den Zirkon und dere Mineralien annimmt. Farblose *Zirkone* (ohne Fundortangabe) nahmen entgen früheren Verss. schon nach kurzer Zeit die tiefbraunrote Farbe mancher türlicher Hyazinthe an, woraus Vf. schließt, daß in den farblosen Zirkonen schon r Farbstoff enthalten ist, welcher bei den braungefärbten sich zeigt. Die Ansicht n Strutt, nach der die Farbe der Zirkone durch die eigene Aktivität hervorbracht werde, teilt Vf. nicht, weil Zirkon in reinem Zustand nicht radioaktiv sei. n allgemeinen aber läßt sich die Möglichkeit, daß manche radioaktive Mineralien rch ihre eigene Radioaktivität, besonders durch α-Strahlen, sich färben, nicht n der Hand weisen; dies würde vielleicht für Monazit gelten. Farbloser Phenakit

mit kaum merklichem Stich ins Gelbliche nahm durch Bestrahlung mit Radium chlorid eine sehr schöne Orangefärbung an, blauer Euklas und Chrysoberyll wurde wenig verändert. Violetter Apatit von Auburn wird durch Erhitzen farblos, nimm aber durch Radiumbestrahlung seine frühere Färbung, jedoch mit stärkerer Intensit an. Hieraus wird geschlossen, daß dieses Mineral in der Natur durch Radium strahlen gefärbt ist. Die durch Strahlungen hervorgebrachten Wirkungen werde mit der B. kolloider Metalle durch elektrische Zerstäubung verglichen. Demgemä haben wir uns heute nicht mehr bei den so verschiedenen Farben eines und de selben Minerals verschiedene Beimengungen, wie man früher annahm, vorzustelle sondern eher ein und dasselbe Färbemittel in verschiedenen Teilchengrößen. B Mineralien, wie Flußspat und Steinsalz, welche auch im reinsten Zustande durc Radiumstrahlen gefärbt werden, dürfte Elektrolyse und B. von kolloiden Metalle vorliegen. „Die allochromatischen Mineralfarben sind daher entweder durch Stral lungen erzeugte, sekundäre, oder isomorph beigemengte oder allgemein in fest Lsg. befindliche, selten durch organische Stoffe bewirkte.“ (Sitzungsber. K. Aka Wiss. Wien **124**. 409—23; N. Jahrb. f. Mineral. **1916**. II. 10—11. 12/8. Ref. Brauns Etzold.

C. Doelter, *Natürliches und künstliches Ultramarin.* Entgegen Brögger un Bäckström, welche Ultramarin, Lasurstein, Hauyn und Sodalith als atomistisch Verbb. auffassen, betrachtet Vf. diese nach dem Vorgange von Hillebran (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **119**. 775; C. **1911**. I. 345) als Molekularverbb denen das Nephelinsilicat, $NaAlSiO_4$, oder ein polymeres desselben zugrunde lieg an das NaCl, Na_2SO_4, NaS, NaS_2 usw. gebunden wäre. Als Farbstoff der natü lichen (wie der künstlichen) Ultramarinverbb. käme am ersten kolloider S od Polysulfide in Betracht; im weißen Ultramarin ist kein freier S enthalten, sonde nur das farblose Na_2S, daher keine Färbung. Über 100 mg Radiumjodid wi violettes Ultramarin rötlichbraun, blaues bleibt unverändert, was durch die A nahme erklärt wird, daß seine Farbe schon dem Sättigungspunkte entsprich weißes bleibt unverändert, weil es, wie angenommen wird, keinen freien S enthä Da durch viele Verss. nachgewiesen ist, daß sich durch Radiumstrahlen nur solc Silicate ändern, deren Farbe durch eine Beimengung verursacht ist, dagegen nic solche, welche eine konstitutive Farbe besitzen, so ist die Wahrscheinlichkeit ein Beimengung im violetten Ultramarin groß. Mitteilungen über nicht gelunge Verss., Nephelin in Ultramarin überzuführen, sind beigefügt. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **124**. 37—48; N. Jahrb. f. Mineral. **1916**. II. 24. 12/8. R Brauns.) Etzold.

F. Tućan, *Beitrag zur Retgerschen Theorie des Dolomites als eines Doppelsalz* Die Carbonatgesteine des kroatischen Karstes zeigen in den Bauschanalysen, au in Proben desselben Fundortes, ein beträchtliches Schwanken des Verhältniss von $MgCO_3$ und $CaCO_3$, die mikroskopische Unters. zeigt jedoch in solchen Fäll immer eine Inhomogenität des Gesteins, welches aus Calcit- und Dolomitkörne besteht. Die Analysen des Vfs. widerlegen auch die Ansicht von Pfaff, daß der Natur eine Lücke zwischen 7 u. 11% $MgCO_3$ bestehe. Retgers Auffassu des Dolomits als eines Doppelsalzes von konstanter Zus. $CaMgC_2O_6$ wird also au an den Carbonatgesteinen bestätigt. (Anz. d. V. d. böhm. Naturforscher- u. Ärz tages. Prag. **1914**. 328—29; N. Jahrb. f. Mineral. **1916**. II. 24. 12/8. Ref. Slavík Etzold.

Nils Sundius, *Lievrit von Dannemora.* Der aus Schweden noch nicht b kannte Lievrit wurde in Dannemora an der Grenze der Erzmasse gefunden, b gleitet von Magnetit, Magnetkies, Pyroxenskarn, sowie etwas Kalkspat, Granat u Amphibol. Er gehört sicher zu den Skarnmineralien, wie er denn überhaupt sei

größte Verbreitung in Kontakt- und Skarnbildungen hat. Seine Stengel erreichen eine Länge von 2—5 cm bei einer Dicke von 1—1,5 cm. Die Diagnose wurde durch qualitative chemische Verss., sowie durch optische Unters. bestätigt. (Geol. Fören. i Stockholm Förh. **37**. 299—302; N. Jahrb. f. Mineral. **1916**. II. 25. 12/8. Ref. GOLDSCHMIDT.) ETZOLD.

A. Wichmann, *Über Phosphorit von der Insel Ajawi.* Auf der nordwestlich der Schouteninsel nahe der Nordküste von Neuguinea gelegenen Insel werden phantastisch geformte, 16 m hohe Felsen von gelb- bis rötlichbraunen, zum Teil etwas glänzenden, breccienartig aussehenden Phosphaten gebildet. D. 2,78, Härte 6. Die Masse ist u. Mk. amorph, aber ganz schwach doppelbrechend, mit vereinzelten dunklen Flecken, die auf organischen Ursprung hindeuten und einigen opaken Partien. Hohlräume sind vielfach mit Phosphatachat ausgefüllt. Eine unvollständige Analyse BUCHERS ergab: 31,53 P_2O_5, 7,31 CO_2, 2,83 Fe_2O_3, 37,38 CaO, 0,17 MgO, 1,48 H_2O (110°), 3,86 H_2O (110—1250°), 0,19 Unl., Summe 86,75, F wie in Naurit fehlt. Eine bestimmte Formel kann nach Vf. nicht berechnet werden. Es liegt ein Atoll vor und die Phosphorsäure ist auf Vogelexkremente zurückzuführen. (K. Akad. van Wetensch. Amsterdam. Proceed. **18**. 214—20; N. Jahrb. f. Mineral. **1916**. II. 31. 12/8. Ref. BAUER.) ETZOLD.

A. Rzehak, *Beiträge zur Mineralogie Mährens.* Es werden eine größere Anzahl von Mineralien beschrieben, unter denen hier der strahlige, schwarzbraune *Turmalin* genannt sei, welcher bei Zuckerhandl nahe Znaim in einem amphibolischen Gestein Klüfte ausfüllt. Derselbe hat nach WINKLER folgende Zus.:

SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	H_2O + Alkalien	Summe
37,38	9,20	36,73	4,61	1,80	5,44	4,34	100,00

Verhandl. d. naturf. Ver. in Brünn **52**. 19 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. **1916**. II. 34—35. 12/8. Ref. SLAVÍK.) ETZOLD.

W. Salomon, *Die Definitionen von Grauwacke, Arkose und Ton.* Vf. schlägt vor, zu verstehen unter *Arkose* wenig weit transportierte Grusmassen feldspat- und quarzführender Erstarrungsgesteine, unter *Grauwacken* wenig weit transportierte Grusmassen aus Tonschiefer- und Sandsteinkomponenten. Die bisherigen Tone oder Pelite sind von zweierlei Art. Sie umfassen erstens die eigentlichen Tone (dialytische Pelite NAUMANNS), deren Grundsubstanz Kaolin oder Kaolinit ist, und zweitens sehr feine Gesteinsmehle aus feinsten Silicat- usw. Splittern, die mit dem eigentlichen Begriff Ton nichts zu tun haben. Sie nennt Vf. *Alphitite.* Sowohl aus den eigentlichen Tonen, wie aus solchen Alphititen entstehen durch Metamorphose die bisher als „Tonschiefer" bezeichneten Gesteine, die aber einerseits nicht immer eigentliche Tone, sondern vielfach Alphitite waren, andererseits aber auch im ersteren Falle nach der Metamorphose keine Tonsubstanz mehr enthalten. Da solche Gesteine ohnehin im metamorphen Zustande schlecht auseinanderzuhalten sind, wird für die bisherigen „Tonschiefer" die Bezeichnung *Skleropelite* vorgeschlagen. (Geol. Rundschau **6**. 389—404; N. Jahrb. f. Mineral. **1916**. II. 48. 12/8. Ref. ANDRÉE.) ETZOLD.

George W. Heise und **R. H. Aguilar**, *Die sauerstoffzehrende Kraft natürlicher Wässer.* Da die Best. des O-Verbrauches (durch $KMnO_4$) als empfindliches Anzeichen von Veränderung bei einer Wasserversorgung zu betrachten ist, schien es erwünscht, die Faktoren, durch die das Ergebnis beeinflußt werden kann, einer quantitativen Prüfung zu unterziehen. Der Einfluß der Zeit und der Temp., bei

der die Einw. des $KMnO_4$ erfolgt, ist so groß, daß nur bei sorgfältigster Einhaltun bestimmter Bedingungen übereinstimmende Ergebnisse gewonnen werden könne Sehr groß ist ferner der Einfluß gel. Substanzen. besonders, wie bekannt, d Chloride. Deren Einw. kann durch Anwendung niedriger Temp. zwar nicht b seitigt, aber doch vermindert werden; erhitzt man aber zwecks Titration mit Oxa säure die Probe nach der Digestion mit $KMnO_4$, so wird hierdurch wieder ein Erhöhung des Fehlers bedingt. Es empfiehlt sich deshalb, in der Kälte mit Na_2S_2O in Ggw. von KJ und Stärke zu titrieren. Eine weitere Verminderung des Fehler läßt sich erzielen, wenn die Einw. des $KMnO_4$ nicht in saurer, sondern in alka Lsg. erfolgt und dann mit $Na_2S_2O_3$ titriert wird. Hypochlorite, die zur Reinigun vielfach, z. B. auch in Manila, dem W. zugesetzt werden, oxydieren organisch Substanz, sowohl in k., als in h. Lsg.; sie sollten daher vor der Best. beseitig werden. Hierzu empfiehlt sich Zusatz von wenigen mg Na_2SO_3; dieses ist nac einigen Stunden zersetzt und hat dann keinen merklichen Einfluß auf die Best. am besten ist es, die mit Na_2SO_3 behandelte Probe 3 Minuten mit H_2SO_4 in de Kälte stehen zu lassen, und sich durch Zusatz eines Tropfens $KMnO_4$ von de völligen Zerstörung des Sulfits zu überzeugen. — Auch unter Einhaltung alle Vorsichtsmaßregeln ist die Best. der O-Zehrung nur von geringem Wert als Einze best. und nur für die fortlaufende Kontrolle einer bestimmten Versorgungsanlag von großem Nutzen. (The Philippine Journ. of Science **11**. A. 37—47. Jan. 191 [8/12. 1915.] Manila. P. J. Bureau of Science. Lab. f. allg., anorgan. u. physika Chemie.) SPIEGEL.

F. Loewinson-Lessing, *Die Vulkane und Laven des zentralen Kaukasus.* I dieser Arbeit werden die in der Hauptsache dacitandesitischen Laven beschrieben welche Effusivbildungen u. lakkolithsche Gebilde in tertiären, diluvialen und zur Teil postpliocänen Ablagerungen darstellen. Beigefügt sind Bauschanalysen un Beststt. der Feldspäte nach der FEDOROWschen Methode. Es ergab sich, daß i jedem Ergußgestein mit zwei Plagioklasgenerationen für dasselbe nicht die Ein sprenglinge, sondern nur die Mikrolithe bezeichnend sind. Der Vulkanismus wa im Kaukasus nach Vf. eine Begleiterscheinung der Dislokationsbewegungen. Di ersten Eruptionen lieferten die sauersten Laven (Liparitdacite des Syrch), darau folgte eine lange Periode andesitdacitischer und dacitischer Eruptionen und endlic kam die vulkanische Tätigkeit zum Abschluß mit der Förderung von andesitisch basaltischen (Gud) und andesitischtrachytischen Laven (Narwan). (TSCHERMAK min. u. petr. Mitt. [2] **33**. 377—484. Petersburg.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Frederick J. Alway und **Jouette C. Russel**, *Verwendung des Feuchtigkeits äquivalentes zur indirekten Bestimmung des hygroskopischen Koeffizienten.* Die Meng W., die den Pflanzen im Boden für Leben u. Wachstum höchstens zur Verfügun steht, ist etwa gleich dem „freien Wasser", nämlich dem Unterschiede zwische dem gesamten Wassergehalte eines Bodens u. dessen hygroskopischen Koeffizienten Dieser drückt den Feuchtigkeitsgehalt in Prozenten eines Bodens aus, der in luft trockenem Zustande in eine mit Feuchtigkeit gesättigte Atmosphäre gebracht un darin bei gleichbleibender Temp. belassen wurde, bis er sich damit angenähert in Gleichgewicht gesetzt hatte. Die unmittelbare Best. dieses Koeffizienten ist um ständlich. BRIGGS u. SHANTZ (U.-S. Dept. Agric. Bur. Plant Ind. Bull. 230) habe deshalb diesen Koeffizienten und das Feuchtigkeitsäquivalent verschiedener Bode bestimmt u. zueinander in Beziehung gebracht u. danach eine Formel zur Berech

ung jenes aus diesem aufgestellt. Das Ergebnis wird durch Unterss. von LIPMAN und WAYNICK (Soil Science **5**. I. Nr. 1) gestützt. Vff. haben beabsichtigt, iese Ergebnisse auf ihre Zuverlässigkeit nachzuprüfen. Danach läßt sich der ygroskopische Koeffizient in den meisten Fällen mit genügender Genauigkeit aus em Feuchtigkeitsäquivalent berechnen, nur bei Böden mit erheblichen Mengen rganischer Stoffe ist dies nicht angängig. (Journ. of Agric. Research **6**. 833—46. 3/8. Minnesota, Agric. Expt. Stat. of the Univ. und Kansas, Mc Pherson College.)

RÜHLE.

Sven Palitzsch, *Über die Verwendung der Lösungen von Borax und Borsäure i der colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration des Meerssers.* (Vgl. SCHMIDT und FINGER, Journ. of Physical Chem. **12**. 406; C. **1908**. . 1559.) Für eine auf vier Jahre berechnete Schiffsexpedition in die Polarwässer, auf der Beststs. der Wasserstoffionenkonzentrationen des Meerwassers vorommen werden sollen, sind geeignete Lsgg. bekannter Ionenkonzentration herstellen, mit deren Hilfe man colorimetrisch die erwähnten Beststs. vornehmen nn. Doch ist dabei Sodalsg. wegen der Gefahr der Verunreinigung durch CO_2 s der Luft nicht zu gebrauchen. Statt dessen schlägt Vf. Gemische von Borax d Borsäure vor, die für H-Ionenkonzentrationen zwischen $^1/_2 \cdot 10^{-9}$ und $170 \cdot 10^{-9}$ auchbar sind. Als Indicatoren, deren Färbung die H-Konzentration charakterirt, dienen in drei Abteilungen des Konzentrationsintervalles Phenolphthalein, aphtholphthalein, Neutralrot. Der Einfluß des Borsäurekomplexes auf die Farbe wird rch Zusatz von NaCl unschädlich gemacht. Ferner war dafür gesorgt, daß die Konzenation der Borationen in allen in Betracht kommenden Vergleichslösungen die gleiche ar. Die von KAHLBAUM bezogenen Präparate von Borsäure und Borax werden f den Grad ihrer Reinheit sorgfältig geprüft. Die Borsäure wurde mit Phenolthalein unter Zusatz von Glycerin titriert. Die Präparate von KAHLBAUM erwiesen sich als hinreichend rein für die Zwecke des Vf. Die H-Ionenkonzentrationen in den einzelnen Gemischen wurden elektrometrisch gemessen. Die geringe enge CO_2, die sich im dest. W. ansammelt, ist unschädlich, und man kann, was f dem Expeditionsschiff eine wünschenswerte Vereinfachung ist, davon absehen, s W. auszukochen. (Compt. rend. des travaux du laboratoire de Carlsberg **11**. 9—211. April 1915.)

BYK.

Comte, *Über den raschen Nachweis der Trinkbarkeit des Wassers durch die chemische Analyse.* Nach Ansicht des Vfs. genügt zum Nachweis einer stattgefundenen Verunreinigung die Best. der Chloride, des NH_3 und der organischen Substanz durch $KMnO_4$, zum Nachweis einer Mikrobentätigkeit die Best. des Nitrits gleich nach der Probeentnahme und eine Wiederholung dieser Best. nach 24 Stdn. Für das Argonnengebiet gelten folgende Grundlagen. Als rein ist ein W. anzusehen, wenn der Chloridgehalt unter 12 mg, der NH_3-Gehalt unter 0,05 mg, der Gehalt an organischer Substanz unter 1,2 mg O, der KNO_2-Gehalt unter 0,03 mg pro Liter liegt, und letzterer im Laufe von 24 Stdn. keine Steigerung erfährt. Als verdächtig gelten WW., die 12—20 mg NaCl, 0,05—0,10 mg NH_3, und 0,03—0,10 mg KNO_2 ohne Anwachsen des Nitritgehaltes im Laufe von 24 Stdn., bezw. 0—0,03 mg KNO_2 pro Liter enthalten und eine Zunahme des Nitritgehaltes innerhalb 24 Stdn. erkennen lassen, und die 1,2—2,5 mg O pro Liter verbrauchen. Alle WW., bei welchen höhere Werte erhalten werden, sind als schlecht zu bezeichnen. — Vf. wünscht die Aufstellung derartiger Grenzwerte für alle Bezirke. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **14**. 135—40. 1/9.)

DÜSTERBEHN.

L. W. Winkler, *Verwendbarkeit der Kupfervitriolprobe zum Nachweise angreifender Kohlensäure.* Diese Probe (vgl. Vf., Ztschr. f. angew. Ch. **28**. 376;

C. 1915. II. 920) ist erneut auf ihre Verwendbarkeit geprüft worden; danach eign sie sich gut zur Voruntersuchung natürlicher Wässer auf angreifende CO_2. B sehr weichem W. benutzt man die *Alizarinprobe* (Vf., l. c.). (Ztschr. f. angew. C **29**. 366—67. 10/10. [31/7.] Budapest.) RÜHLE.

Herbert A. Lubs und **William Mansfield Clark**, *Eine Mitteilung über d Sulfonphthaleine als Indicatoren für die colorimetrische Bestimmung der Wasserstoi ionenkonzentration.* (Vgl. Journ. of the Washington Academy of sciences **5**. 60 C. **1916**. I. 175.) Bei Fortsetzung der früheren Verss. fand sich unter den Sulfo phthaleinen besonders eine als Indicator hervorragend brauchbare Verb. im *Dibro o-kresolsulfonphthalein*; das früher als *Bromthymolsulfonphthalein* erwähnte Pro hat sich als Dibromverb. erwiesen. Die Indicatoreigenschaften der verschieden bisher untersuchten Sulfonphthaleine erhellen aus folgender Zusammenstellung:

	Farbumschlag	Brauchbar für p_H
1. Thymolsulfonphthalein	rot—gelb	1,2—2,8
2. Tetrabromphenolsulfonphthalein . .	gelb—blau	2,8—4,6
3. Tetrachlorphenolsulfonphthalein . .	gelb—blau	2,8—4,6
4. Dibrom-o-kresolsulfonphthalein . . .	gelb—purpurn	5,2—6,8
5. Dibromthymolsulfonphthalein . . .	gelb—blau	6,0—7,6
6. Phenolsulfonphthalein	gelb—rot	6,8—8,4
7. o-Kresolsulfonphthalein	gelb—rot	7,2—8,8
8. Phenolnitrosulfonphthalein	gelb—rot	6,8—8,4
9. α-Naphtholsulfonphthalein	gelb—blau	7,4—9,0
10. Thymolsulfonphthalein.	gelb—blau	8,0—9,6
11. Thymolnitrosulfonphthalein	gelb—blau	8,0—9,6
12. Carvacrolsulfonphthalein	gelb—blau	8,0—9,6

1. (10.) zeigt Farbwechsel sowohl in alkalischer als in saurer Lsg.; zwisch $p_H = 3$ und $p_H = 8{,}0$ ist die Lsg. gelb. Für 1., 4. und 7. werden verbesse Herstellungsverff. angegeben. (Journ. of the Washington Academy of sciences 481—83. 19/8. Bureau of Animal Industry. Forschungslab. d. milchwirtschaftl. Ab SPIEGEL.

William Mansfield Clark und **Herbert A. Lubs**, *Die colorimetrische Besti mung der Wasserstoffionenkonzentration in bakteriologischen Nährböden.* Von d in vorangehenden Abhandlungen (vgl. Journ. of the Washington Academy sciences **5**. 609; C. **1916**. I. 175 und vorstehendes Referat) genannten Indicato wurden die folgenden unter Verwendung neuer Puffergemische einem Vergleic bezüglich der Anzeige der $H^{\cdot}$-Konzentration durch sie auf Grund der früher mittelten Grenzwerte und durch elektrometrische Messung in Fleischsaftnä böden u. Harn unterzogen: Thymolsulfonphthalein (*Thymolblau*) bzgl. Säure- u Alkaliumschlag, Tetrabromphenolsulfonphthalein (*Bromphenolblau*), o-Carbo benzolazodimethylanilin (*Methylrot*), o-Carboxybenzolazodipropylanilin (*Prop rot*), Dibrom-o-kresolsulfonphthalein (*Bromkresolpurpur*), Dibromthymolsulfonphth lein (*Bromthymolblau*), Phenolsulfonphthalein (*Phenolrot*), o-Kresolsulfonphthal (*Kresolrot*), *o-Kresolphthalein*. Es ergab sich im allgemeinen befriedigende Übere stimmung, am zuverlässigsten bei Phenol- und Kresolrot. Die störende Wrkg. d natürlichen Färbung der meisten Nährböden usw. kann durch Anwendung leu tender Indicatoren, wie der Sulfonphthaleine, und mit Hilfe der Kompensatio methode von WALPOLE (Journ. of Physiol. **42**. 301; C. **1911**. II. 394) großente beseitigt werden. Ernstere Beeinträchtigung wurde vielfach durch Trübung hervorgerufen, besonders bei Anwendung von Bromphenolblau oder Bromkres purpur. Sie ließ sich beseitigen durch Verwendung einer Lichtquelle, bestehe

aus gewöhnlichen elektrischen Lampen, von denen die kürzeren Wellenlängen durch ein durchscheinendes, mit saurer Lsg. von Phenolsulfonphthalein bestrichenes Papier abgeblendet sind. — Über die Verwendbarkeit einzelner der genannten Indicatoren werden noch besondere Mitteilungen gemacht. Im allgemeinen sind die zweifarbigen den einfarbigen, wie Phenol- und Kresolphthalein, vorzuziehen, besonders, wenn die Lsg. selbst gefärbt ist. Doch sind die Phthaleine noch bei höherer P_H zu verwenden; es wird dann das Kresolderivat wegen der lebhafteren Färbung bevorzugt. (Journ. of the Washington Academy of sciences **6**. 483—89. 19/8. Bureau of Animal Industry. Forschungslaboratorien der milchwirtschaftl. Abt.)
SPIEGEL.

F. Emich, *Über mikrochemische Arbeitsmethoden.* Eingehende Beschreibung der mikrochemischen Arbeitsmethoden mit erläuternden Beispielen. (Die Naturwissenschaften **4**. 625—32. 20/10. Graz.) FÖRSTER.

P. Lindner, *Das Gaslichtpapier als Ersatz für die Glasplatten bei mikrophotographischen Aufnahmen.* Es werden einige Aufnahmen auf Gaslichtpapier von *Penicillium* und *Phycomyces nitens* angegeben u. die Vorteile der Verwendung von Gaslichtpapier besprochen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **34**. 453—55. 28/9. [26/7.].)
SCHÖNFELD.

Jean Meunier, *Nachweis kleiner Mengen Selen und Unterscheidung vom Arsen.* Da H_2SeO_3 und ihre Salze in Lsg. durch nascierenden H zu H_2Se reduziert werden, dieses Gas aber sich in der Hitze leicht unter Abscheidung von Se zersetzt, so erhält man im MARSHschen App. bei Ggw. von Se eine Abscheidung unter den gleichen Bedingungen wie mit As. Wenn die Menge des Se einigermaßen beträchtlich ist, ist es leicht an der roten Färbung zu erkennen, die der Beschlag besonders in seinem dichtesten Teile zeigt. Bei äußerst geringen Mengen, wenn das Se im Rohr nur einen schwachen Ring bildet, ist dieser aber von As schwer zu unterscheiden. Es wird dann die Heranziehung des folgenden Verfs. empfohlen: Man leitet in die erwärmte Lsg. einen Strom von H_2S, dem zweckmäßig ein wenig SO_2 zugefügt ist. Es scheidet sich dann S in sehr feiner Verteilung aus, der Se und eventuell As in Form des Sulfids mitreißt u. leicht durch Erhitzen im Wasserbad und Schütteln zum Zusammenballen gebracht werden kann. Bei Ggw. von Se erscheint er dann braun, während As die gelbe Farbe nicht ändert. Nach Trocknen im einseitig geschlossenen Röhrchen vorsichtig erhitzt, lassen die braunen Flocken den S wegsublimieren, während Se als schwarzer Rückstand, wahrscheinlich, wie einige Autoren angeben, eine Verb. mit S, hinterbleibt. — Das Verf. kann nicht nur für physiologisch-chemische Unterss., sondern auch für die Prüfung der Reagenzien beim Kontakt-Schwefelsäureverfahren von Bedeutung sein. (C. r. de l'Acad. des sciences **163**. 332—34. 2/10. [25/9.*].)
SPIEGEL.

P. Mayer, *Über den Ersatz des Nelkenöles durch andere Intermedien.* Der Ersatz bei Verwendung für mkr. Präparate ist erwünscht wegen des auf die Dauer unangenehmen Geruches und besonders wegen des Nachdunkelns. Das gesuchte Ersatzmittel soll folgenden Forderungen entsprechen: 1. farblos sein und bleiben, 2. jedenfalls nicht mehr, möglichst erheblich weniger kosten als Nelkenöl, 3. hohe Brechungszahl haben, 4. sich einerseits mit A. von 96% oder noch schwächerem, andererseits mit Xylol oder Balsam klar mischen, 5. Schießbaumwolle reichlich lösen, 6. wenn möglich, synthetisch darstellbar sein. *Terpineol* und *Benzylalkohol* entsprechen den meisten dieser Bedingungen, nicht aber der fünften, sind daher nur zum zeitweiligen Einschluß von Objekten verwendbar. In jeder Beziehung brauchbar erwies sich dagegen *Methylbenzoat*, dessen Eigenschaften und Ver-

wendungsart eingehend beschrieben werden. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **33**. 1—6 19/10. [25/7.] Jena.) SPIEGEL.

Otto Gertz, *Über die Verwendung von Anthocyanfarbstoffen für mikrochemische Zwecke.* Anthocyane werden von Zellkernen und den Wänden verholzter Zellen, aber auch von anderen Bestandteilen der Pflanzenzelle, wie gerbstoffartigen Körpern und Proteinkörnern, energisch gespeichert. Kernfärbung. Wenn nach Eintritt der Färbung in Pflanzenschnitten diese in Anthocyan lösende Fll., z. B. in absol. A., übergeführt werden, so daß der überschüssige Farbstoff entfernt wird, treten die Zellkerne als scharf markierte, prächtig gefärbte Körper hervor. Die Färbung wird durch nachträgliche Behandlung mit Bleiessig- oder Kupferacetatlösung, mit denen Anthocyan blaue, blaugrüne oder grüne Lackfällungen bildet, fixiert oder auch mit Lsgg. von Alaun, $SnCl_2$ und Cinchoninsalzen, wobei violettfarbige Verbb. entstehen. Während in anthocyanführenden Pflanzenteilen, bei denen nur das osmotische System der Zellen durch irgendeinen Eingriff aufgehoben zu werden braucht, die Färbung schnell vor sich geht, erfordert die künstliche bei anthocyanfreien Pflanzenteilen längeres Verweilen im Färbebade. Dabei verhalten sich die roten und blauen Modifikationen verschieden. Als rote, freie Farbsäure färbt das Anthocyan verhältnismäßig kräftig, erfordert aber eine mehrstündige Behandlung der Schnitte. Mit den blauen oder grünen Alkalisalzen erfolgt deutliche Färbung schon nach wenigen Minuten, erstreckt sie sich aber auch auf Cytoplasma und Chromatophoren. Stärker als alkoh. Lsgg. färben wss., besonders nach Ansäuern mit H_2SO_4. Dieser Zusatz ist aber erst unmittelbar vor Einbringen der Präparate zu machen, da bei längerer Einw. die S. kolloidale Ndd. erzeugt. Zu Färbeversuchen mit blauem Anthocyan wurde stets der Farbstoff aus roten Pflanzenteilen benutzt und durch vorsichtiges Neutralisieren mit verd. KOH oder gefälltem $MgCO_3$ oder $CaCO_3$ umgewandelt; der natürliche blaue Farbstoff kann zwar leicht mit W. oder A. ausgezogen werden, erleidet aber binnen kurzem chemische Veränderung, durch die er zum Färben unbrauchbar wird. Im Gegensatz zu der Anthocyangruppe Vitis-Rot hat die Gruppe Beta-Rot nur sehr schwaches Kernfärbungsvermögen.

Färbung von Proteinkörnern gelang sehr gut bei Triticum vulgare, Zea Mays, Pisum sativum, Vicia Faba, Lupinus albus, Cucurbita Pepo, Ricinus communis und Bertholletia excelsa, bei den sechs ersten fast unmittelbar, bei den beiden letzten, wohl infolge Hinderung durch den Ölgehalt, erst nach 12—24 Stdn. völlig scharf. Die Eiweißkrystalloide sind dann auch nach längerem Auswaschen mit W. kräftig rot; zur Gewinnung guter Präparate wurden bei Bertholletia die gefärbten Schnitte in absol. A., dann in Ä. oder Aceton gelegt, um das Öl zu entfernen.

Färbung von gerbstoffhaltigem Zellinhalt gelingt sehr schön auch mit Farbstoffen der Betagruppe. Besonders schön sind die Ergebnisse nach Ausfällung des Gerbstoffs mit $K_2Cr_2O_7$-Lsg. Nach Fixierung mit Bleiacetatlsg. (blau) erhält man vorzügliche Dauerpräparate. Mit der vorherigen Behandlung mit $K_2Cr_2O_7$ kann die Rk. zum *Nachweis von Gerbstoff* in der Mikrochemie dienen.

Färbung verholzter Zellwände. Bei nicht zu kurzer Anwendung des Färbebades, wie bei der Kernfärbung, färben sich in Schnitten durch Blätter, Stengel und andere Pflanzenteile ganz allgemein die Wände der Bastfasern und Holzzellen leuchtend purpurrot. Der Bereich dieser Rk. zeigt unter den bekannten Ligninreagenzien die größte Übereinstimmung mit der MÄULEschen $KMnO_4$-Rk. und mit Fuchsinlösung. Sie tritt auch noch nach Behandlung mit $KMnO_4$ und Entfärbung durch HCl ein, ebenso nach Behandlung mit Hydroxylaminsalz oder Alkalidisulfit, wonach die Phlorogluceinreaktion, wie SELIWANOFF nachwies, aus-

leibt, nach Behandlung von Holz mit $KClO_3$ und rauchender HNO_3, bei Holz, das ner künstlichen Mazerierung durch holzzerstörende Pilzmycelien unterzogen war, hwach, aber immerhin deutlicher als mit den anderen Reagenzien, an Holzpapier, artärfossilen Pflanzenresten. Besondere Neigung, mit Anthocyan sich zu färben, igen auch die Zellwände der Moose, aber wohl nicht infolge Verholzung (die deren Reagenzien wirkten gar nicht), sondern nach Vfs. Ansicht infolge reichlichen ehalts an Gerbstoffen. — Die Färbung mit Anthocyan dürfte physikalischer Natur, f nicht näher bekannte, an spezielle Strukturverhältnisse gebundene, Adsorptionsscheinungen zurückzuführen sein. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **33**. 7—25. 19/10. /6.] Lund.)

SPIEGEL.

F. E. Wright, *Das petrographische Mikroskop in der Analyse.* Vf. empfiehlt eitgehende Anwendung des *petrographischen Mikroskops* in der chemischen *Anase* und macht Angaben über die charakteristischen optischen Eigenschaften der *sazone* und der *Alkaloide* (*Morphin, Kodein, Strychnin, Brucin, Chinin, Chinidin, nchonin, Cinchonidin, Cocain, Atropin, Kaffein und Papaverin*). Er weist ferner f den großen Nutzen hin, den das Polarisationsmikroskop für die Feststellung r Homogenität und Reinheit von gepulverten Substanzen und Drogen, sowie für e Unters. der Gleichgewichtsverhältnisse in physikalisch-chemischen Systemen B. $CaO—Al_2O_3—SiO_2$) hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1647—58. Sept. 3/6.] Washington. Geophys. Lab.)

BUGGE.

J. W. Shipley, *Pyrogallolnatrium als Reagens für die Sauerstoffbestimmung.* empfiehlt als Absorptionsflüssigkeit für die Best. des *Sauerstoffs* Lsgg. von *Pyrogallolnatrium.* Eine Lsg., die 10 g Pyrogallol, 7,36 g NaOH und 11,62 g W. enthält, zeigt eine fünfmal so große spezifische Absorption wie die von ANDERSON als günstigste Absorptionsflüssigkeit empfohlene Kaliumpyrogallatlsg. Innerhalb eines ziemlich weiten Konzentrationsbereiches ergeben Natriumpyrogallatlsgg. vollständige Absorption des Sauerstoffs aus 50 ccm Luft innerhalb 2—4 Minuten, während Kaliumpyrogallatlsgg. unter gleichen Bedingungen zur vollständigen Absorption der gleichen Sauerstoffmenge 6—10 Minuten brauchten. Kohlenmonoxyd konnte in keinem Falle in dem Restgas entdeckt werden. Das Gesamtvolumen des absorbierten Sauerstoffs ist größer, als dem Verhältnis 3 Atome O : 1 Mol. Pyrogallol entspricht. *Ammonium-* und *Bariumpyrogallat* eignen sich nicht für gasanalytische Zwecke. — Für die Ausführung der O_2-Absorptionen wird eine besondere *Pipette* beschrieben, die äußerlich der Pipette von RICHARD, im übrigen der von ORSAT ähnelt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1687—1701. Sept. [21/6.] Columbus, Ohio. Ohio State Univ. Chem. Lab.)

BUGGE.

G. Vinassa, *Einfluß der Verunreinigungen des Schwefels auf den Ausfall der Bestimmung des Reinheitsgrades mit dem Chancelschen Apparat.* Vf. führt den experimentellen Nachweis, daß sowohl anorganische wie organische Verunreinigungen den Ausfall der Reinheitsbest. des Schwefels nach CHANCEL in günstigem wie auch ungünstigem Sinne beeinflussen können. Aus dem umfangreichen Tabellenmaterial, betreffs dessen auf das Original verwiesen werden muß, sei folgendes hervorgehoben: 2% Tannin oder $CaCO_3$ verbessern den Ausfall um 7—8 Reinheitsgrade, 2% Seife drücken ihn um ca. 40°, Bitumen in Mengen von 0,4% sogar um 4[illegible] Es empfiehlt sich in allen Fällen eine Reinheitsbest. nach KÜSTER oder GRIFFIN. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 388—93. [Juni.] Turin. Chem.-landwirtsch. Vs.-Station.)

GRIMME.

Philip L. Blumenthal und **S. D. Averitt**, *Die Bestimmung des Thiosulfat-Schwefels in Schwefelkalklösungen durch Titration.* Überschüssiges *Jod* reagiert in

neutralen oder schwachsauren Lsgg. unter Oxydation von Tetrathionat zu Sul
Der hierdurch bei der Titration entstehende Fehler kann aber vernachlässigt v
den, da sich das Jod nur kurze Zeit im Überschuß befindet und die Einwrkg.
das Tetrathionat keineswegs rasch erfolgt. Die Jodwerte, die man nach der Z
der Polysulfide durch HCl-Titration erhält, entsprechen tatsächlich dem Thiosul
geh., da die Menge des Bariumsulfats, das man aus solchen Lsgg. nach der O
dation erhält, in gutem Einklang mit den Titrationswerten steht. Die Ggw.
Sulfiten, die hierbei auch titriert würden, müßte in einem hohen Thiosulfatgeh
berechnet aus dem Jodwert, zum Ausdruck kommen. Die gravimetrischen Erg
nisse für Thiosulfat sind nicht oder nur wenig höher als die Titrationswerte,
auf die Abwesenheit von Sulfiten hindeuten würde. (Journ. Americ. Chem.
38. 1701—4. Sept. [10/5.] Lexington, Ky., Kentucky Agricult. Experim. Stati
BUGG

B. S. Davisson, *Titrimetrische Bestimmung der Nitrite.* Die von WINKLE
von DUSTAN und DYMOND vorgeschlagenen Methoden befriedigten den Vf. ni
Gute Ergebnisse wurden mittels einer Verbesserung des Verf. von CHABIER
halten, bei dem man die Luft aus dem Titrationskolben durch CO_2 verdrängt,
die darin enthaltene, mit Kaliumjodid und Stärkelsg. versetzte und mit H_2SO_4
gesäuerte Lsg. mit Natriumthiosulfatlsg. titriert. Die Methode gibt auch in G
organischer Stoffe genügend genaue Resultate. In diesem Falle kann man auch
verfahren, daß man in einer zweiten Probe die Nitrite durch Kochen mit Es
säure entfernt und den Betrag der Wrkg. der organischen Stoffe durch Titra
ermittelt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1683—87. Sept. [10/5.] Wooster, O
Departm. of Soil Biology. Ohio Agricult. Exper. Station.) BUGG

Th. Döring, *Fortschritte auf dem Gebiete der Metallanalyse im Jahre 1*
Zusammenfassende Besprechung neuer Verff. (Chem.-Ztg. **40**. 817—18. 27/9. 830–
30/9. 855—58. 7/10.) RÜHL

A. R. Middleton und **H. L. Miller**, *Nachweis von Nickel in Kobaltsa*
Fügt man zu einer Lsg., welche Alkalisalze des Nickelocyanids, Kobalticyanid
einen geringen Überschuß von Cyanid enthält, Dimethylglyoxim u. dann allmäh
verd. Silbernitratlsg., so wird durch die Fällung von Silberargenticyanid, $Ag[Ag(C$
das Cyanidion entfernt, und die Zers. des Nickelocyanidions bewirkt, wobei
Konzentration des Nickeloions erhöht wird, während das Kobalticyanidion
$Ag_3Co(CN)_6$ gefällt oder nur wenig zers. wird. Hierbei genügt schon eine ger
Menge Dimethylglyoxim zur Fällung der geringen Nickelmenge. Die von den
hierauf gegründete Methode zum Nachweis von *Nickel*spuren in *Kobaltsalzen* mi
Dimethylglyoxim hat demnach den Vorteil, daß sie gestattet, mit geringeren Me
des ziemlich teuren Reagenses auszukommen als bisher; ihre Empfindlichkei
etwa 8 mal so groß wie die des gewöhnlichen Dimethylglyoximverf. und wird
durch die Ggw. großer Mengen von Kobalt nicht nennenswert beeinflußt.
verfährt folgendermaßen: Zu der zu prüfenden Lsg. gibt man 10%ige KCN-
bis sich der gebildete Nd. gerade wieder löst, erwärmt und rührt nach ei
tretenem Farbenumschlag 5 Min. lang. Dann wird die Lsg. mit W. bei 85°
50 ccm verd., 1 ccm Dimethylglyoximlsg. (1% in A.) zugegeben, und unter be
digem Rühren tropfenweise 1%ige $AgNO_3$-Lsg. zugefügt, bis sich ein bleibe
Nd. zeigt. Bei der geringsten nachweisbaren Menge Ni (0,0205 mg) trat die cha
teristische Rotfärbung nach 30 Min. ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 170
1711. Sept. [27/6.] Lafayette. Ind. Purdue Univ. Chem. Lab.) BUGG

E. P. Schoch und **F. M. Crawford**, *Die Elektroanalyse des Silbers*
Lösungen von Silberchlorid in Ammoniak. Aus ammoniakalischer Silberchlori

assen sich etwa 99,6% des vorhandenen *Silbers* durch Elektrolyse in guter Form bscheiden, wenn man die Leitfähigkeit der Lsg. durch Zusatz von Ammonium-hlorid erhöht und bei gewöhnlicher Temp. mit geringer Stromdichte arbeitet anfangs 0,35 Amp., Spannung zwischen den Elektroden 1,1 Volt; später, wenn der Strom auf 0 zurückgegangen ist, 1,3—1,4 Volt). Zur Best. des kleinen, in der Lsg. verbleibenden Ag-Restes gibt man zur Lsg. nach etwa 25—30 Min. Elektrolyse 3 g krystall. Oxalsäure und so viel konz. HCl, daß die Lsg. gegen Lackmus schwach sauer reagiert. Nachdem man die Elektrolyse ohne Änderung der Spannung etwa 20 Min. fortgesetzt hat, ist alles Ag abgeschieden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1682—83. Austin. Texas. Univ. Chem. Lab.) BUGGE.

Eugene P. Schoch und **Denton J. Brown**, *Eine elektroanalytische Methode der Bestimmung und Trennung der Metalle der Kupfer-Zinngruppe* (teilweise mitbearbeitet von **Thomas Philipps**). Vff. fanden, daß Sb, Cu, Pb, Sn u. Cd quantitativ aus HCl-Elektrolyten abgeschieden werden können, wenn geeignete Reduktionsmittel in den Lsgg. anwesend sind u. Stickoxyde oder HNO_3 vollkommen ausgeschlossen werden, u. daß in derartigen Elektrolyten eine Trennung dieser Elemente voneinander u. von anderen in Betracht kommenden Metallen der Sn—Cu-Gruppe möglich ist. Benutzt wurden der App. u. die Elektroden von SAND und FISCHER (zu beziehen von F. KOEHLER, Leipzig); als Hilfselektrode diente die normale Kalomelelektrode. Bei der Best. derjenigen Metalle, die sich mit Pt legieren (Sn, Pb, Sb), ist die Pt-Kathode mit einer Cu-Schicht zu überziehen. Man geht von so viel Substanz aus, daß man von jedem Bestandteil $^1/_{10}$—$^2/_3$ g Nd. erhält, fügt 8—12 ccm konz. HCl (1,20) u. ebensoviel W. hinzu (wenn nötig, wird mit einigen Tropfen HNO_3 erwärmt), versetzt mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat, erhitzt bis auf 70°, verdünnt auf 150—200 ccm u. elektrolysiert. In Ggw. von As gibt man etwas mehr Hydroxylaminchlorhydrat zu (3 g), bringt das konz. Gemisch in einen 200 ccm-Destillierkolben und destilliert das $AsCl_3$ unter Durchleiten von H_2 ab, bis das Vol. der Fl. 10—20 ccm beträgt. Sind die Chloride von Hg^I, Ag, Au oder Pt anwesend, so verdünnt man nicht so stark, filtriert, wäscht den Nd. aus u. verdünnt Filtrat + Waschwasser weiter, bis die Lsg. auf ein Vol. von 150 bis 200 ccm gebracht ist. Enthält der Nd. Ag, so behandelt man ihn mit Ammoniak u. scheidet das Ag aus dieser Lsg. ab. Die Chloride des Hg^I, Au u. Pt werden nach den bekannten Methoden isoliert u. bestimmt. Aus der so erhaltenen Lsg. werden zunächst mit der geringsten EMK. Bi, Cu u. Sb abgeschieden. Dann folgen Sn u. Pb, u. zuletzt wird Cd abgeschieden.

Über die Best. der Metalle in einzelnen seien folgende Angaben gemacht. *Zinn:* Die maximale Stromdichte, bei der ein guter Nd. erhalten wird, nimmt mit steigender Sn-Konzentration ab. Bei Sn-Beträgen von 0,7 g in 200 ccm gibt ein Strom von 1,5 Amp. bei Tempp. von 30—70° einen guten Nd. Nimmt man an Stelle von Hydroxylaminchlorhydrat Oxalsäure, so bleibt stets eine Spur Sn im Elektrolyten zurück; mit Formaldehyd ist der Nd. unvollständig. Eine vollkommene u. rasche Abscheidung des Sn wird durch eine Abänderung der CLASSENschen Ammonoxalatmethode erzielt. — *Kupfer:* Die Konzentration des Cu darf 0,4 g auf 100 ccm nicht überschreiten. Strom oder Spannung sind so niedrig zu halten, daß gerade H_2-Entwicklung vermieden wird; im allgemeinen ist vollständige Abscheidung nur bei einem Kathodenpotential von — 0,50 Volt (gegen die n. Kalomelelektrode) sicher. Dies Potential gestattet auch gerade noch die Trennung des Cu vom Sn oder Pb. Von den verschiedenen reduzierenden Zusätzen ist Hydroxylaminchlorhydrat der geeignetste, insbesondere da es die Best. am meisten abkürzt. — Trennung des *Kupfers* vom *Zinn:* Ein Überschuß von HNO_3, sowie Erhitzen

über 75° ist zu vermeiden. Abscheidung des Cu erfolgt bei einem Kathode potential von — 0,40 bis — 0,50 Volt. Dann wird die Kathode gewogen, wied in die Lsg. gebracht, diese mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und das S abgeschieden (s. u.). — *Wismut:* Kathodenpotential ist auf — 0,25 Volt oder wenig zu halten, bis der größte Teil des Metalls abgeschieden ist. Dann wird die Spa nung allmählich bis auf — 0,5 Volt erhöht. — *Antimon*: Die Substanz wird m 20 ccm HCl (1,20) behandelt, mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, auf 200 cc rasch verd., auf 50—75° erwärmt und das Sb bei einem Kathodenpotential vo — 0,30 bis — 0,40 Volt auf mit Cu überzogenen Elektroden niedergeschlagen. — Trennung des *Antimons* (oder *Wismuts*) von *Zinn:* Man versetzt mit 15 ccm kon HCl, fügt 4 g Hydroxylaminchlorhydrat zu, verd. auf 200 ccm, erwärmt auf 5 u. elektrolysiert mit einem Kathodenpotential von — 0,40 Volt. — *Blei:* Man lö in 200 ccm h. W. + 10 ccm konz. HCl u. elektrolysiert nach Zugabe des R duktionsmittels bei 60—70° mit einem Strom von 1,5 Amp. 25—40 Minuten. I Gegensatz zum Verhalten des Sn kann für die Abscheidung des Pb als Reduktion mittel auch Formaldehyd benutzt werden. — Gleichzeitige Abscheidung von *Bl* u. *Zinn* u. ihre Trennung: Da bei der Behandlung einer Pb—Sn-Legierung m HNO_3 das unl. SnO_2 etwas Pb-Salz adsorbiert, setzt man Kaliumnitrat zu, welch im Vergleich zum Bleinitrat stärker adsorbiert wird und so dessen Adsorptio hintanhält. Pb kann als Peroxyd bestimmt, Sn durch Differenz oder durch B handeln des unl. SnO_2 mit konz. HCl u. Hydroxylaminchlorhydrat u. Abscheide durch Elektrolyse erhalten werden. — Trennung des *Zinns* vom *Cadmium:* Nac Zusatz von HCl u. 2 g Hydroxylaminchlorhydrat, Verdünnen auf 200 ccm u. E wärmen auf 70° wird Sn mit einem Strom von höchstens 1,5 Amp. bis zur E reichung eines Kathodenpotentials von — 0,70 Volt abgeschieden u. der Strom zu Aufrechterhaltung eines konstanten Potentials vermindert. Zur Abscheidung d Cd wird, nach der Wägung der Kathode, die EMK. erhöht, bis der Strom 1 Amp beträgt, u. dieser Strom etwa 1 Stunde aufrechterhalten. — Trennung des *Kupfe* vom *Antimon* mittels HCl—Weinsäureelektrolyten: HCl-Lsg + sehr wenig HNO wird mit 8—10 g Weinsäure versetzt, verd. u. unterhalb 25° elektrolysiert (2 Amp bis das beobachtete Kathodenpotential — 0,50 Volt beträgt; dann bei verminderte Strom u. konstantem Kathodenpotential — 0,50 Volt; schließlich bei konstante Spannung, bis zum Ansteigen des Kathodenpotentials auf — 0,65 Volt). — Trennun des *Kupfers* u. *Antimons* vom *Blei* u. des Kupfers vom Antimon: Cu u. Sb werde zusammen abgeschieden (20 ccm HCl, 2 g Hydroxylaminchlorhydrat, 60°, heiß un verd. auf 200 ccm), der Nd. wird gewogen, in verd. HNO_3 in Ggw. von 10 g Wein säure gel. u. Cu abgeschieden (Kathodenpotential bis — 0,30 Volt, Temp. 20°). — Gleichzeitige Abscheidung von *Antimon*, *Wismut* und *Kupfer* aus Elektrolyten, di außerdem *Zinn* (u. gegebenenfalls *Blei*) enthalten: Bi wird stets zuerst abgeschieden sein Abscheidungspotential liegt aber so nahe dem des Cu, daß eine Trennung au diesem Wege unmöglich ist. — Trennung des *Wismuts* vom *Antimon:* Lsg. in 5 bi 7 ccm HCl (1,2) wird auf 150—175 ccm verd., mit 4—8 g K-Tartrat versetzt, ge kocht, mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt u. bei 70° elektrolysiert (Kathoden potential nicht über — 0,20 Volt). — Trennung des *Kupfers* und *Wismuts* von *Antimon:* Man löst bei 60° von der Pt-Elektrode mit 25—30 ccm HCl (1 : 3) unte Zusatz weniger Tropfen HNO_3, kühlt auf 10°, gibt 5 g Weinsäure zu und elektro lysiert bei dieser Temp. (Kathodenpotential anfangs höchstens — 0,15 ode — 0,20 Volt, zuletzt bis — 0,40 Volt). — Trennung des *Wismuts* vom *Kupfer:* B kann vom Cu nicht durch Potentialabstufung getrennt werden. Bi-Phosphat kann wenn es allein oder zusammen mit Cu im Elektrolyten enthalten ist, quantitati nach dem MOSERschen Verf. niedergeschlagen werden, dagegen nicht, wenn es zu sammen mit Sb vorkommt. Man trennt Cu u. Bi wie oben angegeben vom Sb u

ann Cu vom Bi. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1660—81. Sept. [6/5.] Austin, exas, Univ. Chem. Lab.) BUGGE.

J. Mindes, *Identitätsreaktionen für Theobrominum Natriosalicylicum (Diuretin).* chüttelt man 0,01 g Diuretin mit einem Gemisch von je 1 ccm Chlf. und NH_3 und ibt einen Tropfen Eisenchloridlsg. hinzu, so färbt sich die Verb. ziegelrot. — öst man 0,01 g Diuretin in 5 Tropfen Kalilauge, verd. mit W. auf 10 ccm, setzt Tropfen verd. H_2SO_4 und 1 Tropfen Eisenchloridlsg. hinzu, so tritt intensive iolettfärbung auf. — Löst man eine Spur Diuretin in 20 ccm k. W. und fügt inen Tropfen Phenolphthaleinlsg. hinzu, so wird die rosarote Lsg. durch zwei ropfen verd. H_2SO_4 entfärbt und durch weiteren Zusatz von einem Tropfen Eisenhloridlsg. violett gefärbt. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **54**. 295. 23/9.) DÜSTERBEHN.

R. J. Collins und **P. J. Hanzlik**, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung on freiem Formaldehyd und Hexamethylenamin.* Die Färbungen, die das Phlorolucinreagens (0,1 g Phloroglucin in 10 ccm 10%ig. NaOH gel.) mit freiem Formalehyd geben, können zur colorimetrischen Best. benutzt werden, wenn man sich us Mischungen von 0,025% Kongorot- und 0,01% Methylorangelsg. gut beständige Farbenskalen herstellt (Tab. im Original) und sie experimentell für eine größere ahl von Formaldehydverdünnungen zwischen 1 : 1000000 und 1 : 20000 eicht. Die ethode gibt, wenigstens bei Verwendung sehr verd. Formaldehydlsgg., sehr gute Reultate und kann direkt im Urin angewandt werden, wobei am besten die Vergleichsrblsgg. mit einer entsprechenden Menge Urins verdünnt werden. Hexamethylenamin läßt sich durch Destillation und colorimetrische Messung des übergehenden ormaldehyds ebenfalls leicht und mit großer Genauigkeit nach diesem Verf. bestimmen. (Journ. of Biol. Chem. **25**. 231—37. Juni. [24/4.]. Cleveland. Pharmacol. ab. Western Reserve Univ.) RIESSER.

J. Lucien Morris, *Ein neues Salz der Harnsäure und seine Anwendung für e Bestimmung der Harnsäure und des Phenols.* In phosphat- und carbonathalgen Lsgg. läßt sich Harnsäure durch l. Zn-Salze zusammen mit Zn-Phosphat und arbonat als Zn-Salz fällen. Eine quantitative Fällung, selbst aus sehr. verd. Lsg., urde erzielt, indem bei essigsaurer Rk. mit Zn-Acetat versetzt und die Lsg. dann durch Soda im Überschuß gefällt wurde. Aus dem Nd. kann durch Lösen Essigsäure und Zerlegen durch H_2S die Harnsäure gewonnen und bestimmt erden. So konnte 1 mg Harnsäure in wss. Lösung oder aus verd. Harn quanativ wiedergewonnen werden. Eine Isolierung des reinen Zinkurats ist wegen r Schwierigkeit der Trennung von den bzgl. der Löslichkeit sich ganz gleich verltenden Zinksalzen der Phosphorsäure und der Kohlensäure bisher nicht gelngen.

Für die Entfernung der Harnsäure aus dem Urin als Vorbedingung der colorietrischen Phenolbest. hat sich das Verf. ebenfalls als schnell ausführbar und llständig fällend bewährt. (Journ. of Biol. Chem. **25**. 205—10. Juni. [17/4.] . Louis. Lab. of Biol. Chem. Washington Univ.) RIESSER.

W. Normann und **E. Hugel**, *Zur Analyse gehärteter Öle II (Nachweis von ehärtetem Tran und Rüböl).* (Vgl. Chem.-Ztg. **37**. 815; C. **1913**. II. 621.) Gelegentlh der Unters. von Talgen fanden Vff., daß die Best. des F. der abgeschiedenen ttsäuren nicht immer für den *Nachw. von gehärtetem Tran* genügt. Bei einem härteten Tran betrug der F. der aus A. umkrystallisierten Fettsäuren 62,2°. Um tzustellen, ob es sich um ein eutektisches Gemisch oder isomere Fettsäuren ndelt, wurden die *FF. der Gemische der Stearinsäure, Arachinsäure und Behen-*

säure bestimmt. F. eines Gemisches von je 50% Stearin- u. Behensäure: ca. 69 Um zu entscheiden, ob die abgeschiedenen Fettsäuren ein Säuregemisch darstelle kann man in zweifelhaften Fällen die SS. mit Stearinsäure zusammenschmelze Liegt reine Stearinsäure vor, so ändert sich der F. nicht. Zur Kontrolle bestimm man noch die SZ. Die Trennung der festen von den fl. SS. kann man folgende maßen umgehen. Die aus 50—100 g Fett erhaltenen Fettsäuren werden der Reih nach aus etwa 500, 200 u. 100 ccm A. umkrystallisiert. Man krystallisiert, b entweder ein F. von 69° oder ein konstanter F. erreicht ist. Die SZ. wird a besten durch Verseifen mit überschüssigem Kali u. Rücktitration mit HCl ermittel Ergibt diese die Ggw. einer S. mit höherem Mol.-Gew. als die der Stearinsäure, liegt *gehärteter Tran* oder *Rüböl* vor. — FF. der *Arachin- u. Behensäure:* 77, bezw 82°. — Die Methode von KLIMONT u. MEYER zum *Nachw. von gehärtetem Tra* (Seifensieder-Ztg. **41**. 930; C. **1915**. I. 220) ist wohl nicht nur für gehärteten Tra sondern allgemein für ein gehärtetes Fett gültig. (Chemische Umschau der Fet u. Harz-Ind. **23**. 131—33. Okt.) SCHÖNFELD.

J. Davidsohn, *Die Bestimmung des Unverseifbaren in Ölen und Fetten.* 5 Fett werden mit 50 ccm $^1/_2$-n. alkoh. KOH verseift und fast bis zur Trockne ei gedampft. Der Rückstand wird in W. aufgenommen u. zweimal mit Ä. au geschüttelt. Die äth. Lsg. wird abdestilliert, etwas A. zugesetzt, zur Trockne ve dampft u. gewogen. Der Extrakt wird mit 50 ccm W. erwärmt u. gegen Methy orange mit $^1/_{10}$-n. S. titriert. Der ermittelte Seifengehalt wird vom Extrakt a gezogen. (Chemische Umschau der Fett- u. Harz-Ind. **23**. 130—31. Okt. La DAVIDSOHN & WEBER, Berlin-Schöneberg.) SCHÖNFELD.

A. Cutolo, *Der Brechungsindex des Olivenöls mit Bezug auf den Säuregeha und die Ranzidität.* Umfassende Versuche des Vfs. ergaben, daß gute Olivenö einen mittleren Säuregehalt von 1% und dementsprechend eine Refraktion von haben. Ansteigen des Säuregehaltes erniedrigt den Brechungsindex, Ranzidit beeinträchtigt ihn nicht. Der Nachweis der Ranzidität läßt sich durch Wasch des Öles mit sd. A. und W. erbringen. Normale Öle gehen hierbei etwas in d Refraktion zurück, saure Öle beträchtlich, während der Brechungsindex bei ranzig Ölen unverändert bleibt. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 377—86. [Juni.] Neape Städtisches chem. Lab.) GRIMME.

Franz Erban, *Beiträge zur Frage der Bestimmung der Ricinussäure in präparaten.* VIII. (Vgl. S. 604.) Vf. berichtet über die Unters. eines hochsulf rierten Rotöls aus Ricinussäure nach der Methode des Vfs. Zur Sulfurierung v 10,1 g Ricinussäure wurden 3,255 g H_2SO_4 angewandt, dann wurde mit $^1/_2$-n. NaO gewaschen. Ein Teil der H_2SO_4 ging in das Filtrat über, im Öl blieben insgesa 1,81 g H_2SO_4 zurück. Das Öl wurde mit KOH neutralisiert und auf 20 g eing stellt. Das neutralisierte Öl ist auf Grund der Analyse wie folgt zusammengesetz

0,1453 g H_2SO_4	=	1,48 Mol. H_2SO_4	als Sulfat	
0,1658 g KOH	=	2,96 „ KOH		
0,1053 g Ricinusöl	=	0,115 Mol. Neutralfett	= 0,345 Mol. S.	
0,2598 g KOH	=	4,64 „ KOH		
0,4547 g H_2SO_4	=	4,64 „ H_2SO_4	einseitig gebund	
2,6847 g Diricinussäure	=	4,64 „ sulf. Diricinussäure		
0,2598 g KOH	=	4,64 „ KOH an Carboxyl		

0,3158 g	„	= 5,64	Mol.	KOH
0,5527 g	H_2SO_4	= 5,64	„	H_2SO_4
1,6824 g	Ricinussäure	= 5,64	„	sulf. Risinussäure
0,3158 g	KOH	= 5,64	„	KOH an Carboxyl
5,3695 g	Ricinussäure	= 18,0	„	freie Ricinussäure
1,0080 g	KOH	= 18,0	„	KOH an Carboxyl

} einseitig gebunden

0,7414 g KOH = 13,24 Mol. KOH an H_2SO_4

0,0553 g KOH = 1 „ KOH an Carboxyl vorhanden
1,5350 g „ = 27,4 „ KOH für Neutralisation

1,5903 g KOH = 28,4 Mol. KOH an Carboxyl
0,0193 g „ = 0,3 „ KOH für Neutralfett
0,2601 g „ = 4,64 „ KOH für Aufspaltung

1,8697 g KOH = 33,34 Mol. KOH an Carboxyl
1,8647 g „ = 33,3 „ KOH titrierbar

0,1053 g Neutralfett (gefunden)
9,7366 g l. Fettsäuren (9,8195—9,7550 gefunden)

9,8419 g Gesamtfett (gefunden 10,7815—10,2595
9,8700— 9,9920).

(Seifenfabrikant **36**. 689—92. 4/10. 706—8. 11/10. Wien.) SCHÖNFELD.

Ad. Grün und **Jos. Janko**, *Zur Bestimmung des Fettsäuregehaltes tonhaltiger Seifen.* [Vgl. STIEPEL (S. 696) und STADLINGER (S. 957).] 6—7 g geschabter Seife werden mit 50—60 ccm unverd. 1—2% HCl enthaltenden A. oder CH_3OH 15 bis 20 Min. unter Rückfluß gekocht. Filtrieren, nach Zusatz von Lauge A. abdestillieren, Fettsäure abscheiden und in üblicher Weise bestimmen. Besser bewährte sich folgende Aufarbeitung. Die alkoh. Lsg., in der das Füllmittel suspendiert ist, wird in 300 ccm W. gegossen und ausgeäthert; der Rückstand der äth. Lsg. wird verseift, die Fettsäuren werden abgeschieden und wie üblich zur Wägung gebracht. (Seifenfabrikant **36**. 705—6. 11/10. Chem. Lab. I. GEORG SCHICHT-A.-G. Außig a. E.) SCHÖNFELD.

Heinrich Loebell, *Untersuchung tonhaltiger Seifen.* Die Zers. der K. A.-Seifen mit S. und Extraktion der Fettsäuren ergaben nur einen Bruchteil der vorhandenen Fettsäuren. Gute Resultate erhält man, wenn man die tonhaltige Seife mit NaOH kocht und erst dann mit S. und Ä. behandelt. In Übereinstimmung mit STADLINGER (vgl. S. 957) fand Vf., daß man nach der Methode von STIEPEL (S. 957) nur einen Teil der Gesamtfettsäure ermittelt. Aber auch diese Methode führt zum Ziele, wenn man die Seife in einer im Original beschriebenen Vorrichtung 2 Stdn. mit Ä. extrahiert. Verss. ergaben, daß der A. durch ein Gemisch von Bzl. und A. (2 : 1) ersetzt werden kann. (Seifensieder-Ztg. **43**. 858—59. 25/10.) SCHÖNFELD.

Carl Thieme, *Fettsäurebestimmung in K. A.-Seifen.* (Vgl. vorst. Ref.) 5 g fein geschnitzelte Seife werden, in 50 g W. gel., mit verd. H_2SO_4 angesäuert, mit H_2SO_4 versetzt, bis die M. trocken ist, auf dem Wasserbade nachgetrocknet und 1 Stdn. mit Ä. extrahiert. (Seifensieder-Ztg. **43**. 859—60. 25/10.; Seifenfabrikant S. 739. 25/10. Lab. von C. H. OEHMIG-WEIDLICH, Zeitz.) SCHÖNFELD.

Giulio Masoni, *Über eine zusammenfassende Untersuchung der Teerfarbstoffe und anderer fremder Farbstoffe im Wein. II.* (I. Mitteilung: vgl. Staz. sperim.

agrar. ital. **48**. 508; C. **1915**. II. 810.) Nach neueren Verss. des Vfs. gelingt empfohlene Rk. mit Kaliumferrocyanid und Pb-Acetat bei sehr jungen Wei nur unvollkommen, da zahlreiche reine Proben bei der Unters. mehr oder min gefärbte Filtrate lieferten. Einwandfreie Resultate wurden jedoch erzielt, we die Kaliumferrocyanidlsg. mit 2% NaOH versetzt war. Des weiteren hat Vf. se Verss. auf mehrere pflanzliche und tierische Farbstoffe, welche ebenfalls als Fär mittel für Wein in Frage kommen können, ausgedehnt. Die hierbei erhalte Resultate zeigt nachstehende Tabelle:

	Kaliumferrocyanid + Pb-Acetat		Kaliumferrocyanid (alkal + Pb-Acetat	
	Farbe des Lackes (heiß)	Farbe der Lösung (kalt)	Farbe des Lackes (heiß)	Farbe der Lösung (ka
Natureller Rotwein . .	grüngelb	farblos	grüngelb	farblos
Rotwein mit Fliederbeersaft	blau	blau	blau	schwarzblä lich bis farb
Rotwein mit Heidelbeersaft	blau	farblos	blau	farblos
Rotwein mit Lackmusauszug	blau	farblos	blau	farblos
Rotwein mit Campecheholzauszug	blau	schwarzrötlich	blau	schwarzrötli
Rotwein mit Phytolaccasaft	rot	weinrot in Gelb übergehend	rot	gelbrötlich
Rotwein mit Cochenilleauszug	blau	farblos	blau	farblos
Natureller Weißwein .	weißgelblich	farblos	schmutzigweiß	farblos
Weißwein mit Caramel	weißgelblich	gelb	schmutzigweiß	gelb

(Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 366—76. [Juni.] Pisa. Chem.-landw. Inst. d. Uni

GRIMME.

Neubauer, *Eine colorimetrisch-klinische Schnellmethode zur quantitativen Ha zuckerbestimmung.* (Münch. med. Wchschr. **63**. 1442. 3/10. — C. **1916**. II. 848.

DÜSTERBEHN.

Hans Wolff, *Ein Beitrag zur Untersuchung von Harzgemischen.* Versetzt m eine alkoh. Harzlsg. mit W., so verwandelt sie sich zunächst in ein kolloid disperses System. Bei weiterem Zusatz fällt das Harz flockig aus. Die Wass menge in $^1/_{10}$ ccm, die zur Fällung von 3 g Harz in 12 ccm A. notwendig ist, zeichnet Vf. als den „Fällungspunkt". Analyse von Harzgemischen: 3 g H werden in 12 ccm A. gel. und 9 ccm Filtrat mit W. bis zum Fällungspunkt titrie Liegt dieser unter 45, so gibt man noch so viel W. hinzu, daß die verbrauch Menge 4,5 ccm beträgt. Man filtriert und teilt das Filtrat in 3 Teile. Zu ein Teil gibt man einige Tropfen KOH, zum zweiten 5 ccm alkoh. 3%ig. $FeCl_3$, z dritten 10 ccm W., darauf einige Tropfen wss. $FeCl_3$. Schellack und Akkaro geben dabei folgende Rkk. KOH: Akkaroid gelbrot bis rotbraun; Schellack viole Alkoh. $FeCl_3$: Akkaroid Braun- bis Schwarzfärbung; Schellack braune bis schwa Fällung. Wss. $FeCl_3$: Akkaroid braune bis violette Färbung; Schellack schwa grau. Die Ergebnisse faßt Vf. folgendermaßen zusammen: Bei einem Fällun punkt unter 15 ist wahrscheinlich Kopal, bei einem solchen unter 5 sicher Ko zugegen. Ein Fällungspunkt über 15 schließt Kopal aus. Ein Fällungspunkt bis 25 spricht für die Ggw. von Kolophonium (oder Sandarack). Bei ein

ällungspunkt über 25 ist bei Abwesenheit von Akkaroid Kolophonium nur in ge-ngen Mengen möglich, in Ggw. von Akkaroid aber bis zu ca. 50%. Ein Fällungs-nkt über 30 läßt auf die Ggw. von Akkaroid schließen. Diese Vorprobe läßt ch vorteilhaft weiter ausgestalten, indem man eine fraktionierte Fällung durch-hrt und die Fraktionen einzeln untersucht. (Farbenzeitung **21**. 1198—1201. 26/8. 22—23. 2/9. Berlin.) SCHÖNFELD.

Hans Wolff, *Ein Beitrag zur Analyse von Öllacken.* (Vgl. Chem.-Ztg. **38**. 9; C. **1914**. I. 1610.) Beim Erhitzen von *Holzöl* wurde in 2 Fällen ein Sinken, gegen in 5 Fällen eine Zunahme der Refraktion mit der Erhitzungsdauer fest-stellt. *Holzölsäuren*, die aus erhitztem Holzöl erhalten wurden, zeigten nach der esterung und nochmaliger Verseifung eine erniedrigte Refraktion. Als Mittel-rt der Refraktion der SS. ergibt sich 1,491. Bei *Leinölfettsäuren* nimmt die fraktion beim Erhitzen regelmäßig zu und wird erst nach längerer Zeit konstant; mittlere Refraktion kann man 1,474 annehmen. Die MC ILHINEYsche Methode hem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **19**. 250; C. **1912**. II. 1947) ist auch auf polymeri-rte Öle und deren SS. anwendbar, sie weist aber gegenüber der Refraktions-thode keine Vorteile auf. Zwecks *Unters. von Lacken auf Holzöl und Leinöl* rden 10 g Lack nach der l. c. beschriebenen Methode verseift. Aus der Refraktion r Fettsäuren berechnet man den Ölgehalt. (Farbenzeitung **21**. 1302—4. 23/9. rlin.) SCHÖNFELD.

Louis Baumann und **Thorsten Ingvaldsen**, *Die Bestimmung des Kreatins im uskel.* III. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. **22**. 49; C. **1915**. II. 963.) Kreatinin kann s nicht zu verd. Lsgg. durch Pikrinsäure bei Ggw. von Kaliumpikrat quantitativ fällt werden. Die Anwendung dieses Verf. auf Muskelextrakte, in denen zu-rst das Kreatin in Kreatinin übergeführt war, ergab, daß die erhaltene Pikrat-flung, durch H_2SO_4 in Lsg. übergeführt und zerlegt, bei der colorimetrischen st. die gleichen Werte gab, wie sie bei der direkten colorimetrischen Best. im trakt erhalten wurden. (Journ. of Biol. Chem. **25**. 195—200. Juni. [10/4.] Iowa ty, Chem. Research Lab., Dep. of Intern. Med. State Univ. of Iowa.) RIESSER.

Freiherr v. Jüptner, *Eine einfache Methode zur Ermittelung des Heizwertes v. Steinkohle.* (Vgl. S. 49.) Vor einiger Zeit hat Vf. („Feuerungstechnik" **1**. ft 7 und 8) eine Verbesserung der BERTHIERschen *Brennwertsbestimmung* emp-len. Diese Methode setzt alle brennbaren Bestandteile einer Kohle als Kohlen-ff in Rechnung, so daß die aus dem Gewicht des Bleiregulus berechneten Heiz-rte um so mehr unter den im Calorimeter ermittelten zurückbleiben müssen, je sserstoffreicher die Kohle ist. Zwischen der Gasergiebigkeit (G) der Steinkohle i % und dem Heizwert (q_B) nach der BERTHIERschen Methode besteht die Be-ziehung $q = q_B + 10\,G$, worin q der wirkliche Heizwert ist. Die mittlere Ab-weichung der so berechneten Werte von den im Calorimeter gefundenen beträgt n 1,35%. Die Gleichung ist auch für Gummi, Cellulose, Stärke, KW-stoffe brauch-b. Wo keine BERTHIERsche Probe vorliegt, kann bie Berechnung aus der Ele-mentaranalyse nach der Gleichung $q = [C + 3(H - O/8)]80 + 10\,G$ geschehen (mittlere Abweichung — 0,9%). G berechnet man nach der Formel $G = 100 -$ (hygroskopisches W. + % Koks). (Montan. Rundschau **8**. 521—24. 1/9. Wien.) GROSCHUFF.

G. Paris, *Versuche und Untersuchungen über die Biochemie des Tabaks. I. Kritik Prüfung der Methoden zur Bestimmung der Stickstoffsubstanzen in den Tabak-blättern.* Die Nachprüfung der wichtigsten Methoden der Literatur ergab, daß durch Phosphorwolframsäure in schwefelsaurer Lsg. der NH_3-Stickstoff nicht voll-

ständig ausgefällt wird, sondern zum Teil noch in dem aus der Differenz stimmten Amidstickstoff enthalten ist. Ebenso geben die vorgeschlagenen M thoden zur Best. des Amid- und Proteinstickstoffs ungenaue Werte. Die vo metrische Nicotinbest. liefert einwandfreie Resultate unter gewissen Vorsichtsm regeln. Vf. schlägt zur einwandfreien Analyse folgende Methoden vor: Wass Gesamt-N und Nicotin werden im Tabak selbst, im wässerigen Auszuge nochm der Gesamt-N, der Protein-N, der Nicotin-N, der NH_3-N, der Salpetersäure-N u der Amid-N. Der wss. Auszug wird hergestellt durch 6-stünd. Schütteln mit von 30—35°. Der Gesamtstickstoff ist nach KJELDAHL, das Nicotin nach BERTRA und JAVILLIER durch Wägung des Si- u. Wo-Oxyds zu bestimmen, der lösli Protein-N nach STÜTZER, der NH_3-N durch Dest. unter vermindertem Druck, Salpetersäure-N nach SCHLÖSING-WAGNER. Zur *Best. des Amidstickstoffs* wird wss. Auszug zunächst der Protein-N mit basischem Pb-Acetat gefällt, das Filt mit H_2SO_4 entbleit und die Basen mit 10%ig. Phosphorwolframsäure unter V meidung eines Überschusses ausgefällt. Ein Teil des Filtrats wird durch Zus von gepulvertem Baryt von H_2SO_4 und Phosphorwolframsäure befreit, auf ein stimmtes Volumen aufgefüllt und nach dem Filtrieren in einem Teile durch C das gelöste Ba entfernt und das Filtrat eingeengt auf 50—60 ccm bei niedri Temp. Von Zeit zu Zeit wird die Rk. geprüft u. stets durch Zusatz von sehr ve HNO_3 neutral gehalten. Schließlich wird mit frisch bereiteter, klarer $Hg(NO_3)_2$-L unter Vermeidung eines Überschusses gefällt. Der Nd. wird abfiltriert, mit H_2S nach KJELDAHL aufgeschlossen und der N bestimmt. Das Filtrat des Hg-Nd. e hält noch Spuren Asparagin u. anderer Amide, Asparaginsäure, welche der Fällu entgangen sind. Man kann es alkalisieren und den gebildeten NH_3 unter verm dertem Druck destillieren. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 405—24. [Juli.] Avelli Lab. f. landwirtschw. Chem.) GRIMME

Eugen Seel und **Albert Sander**, *Beiträge zur Kenntnis militärischer A rüstungsgegenstände. IV. Chemische und mikroskopische Untersuchungen von Krie leder.* Es wird über einige Rkk. zum *Nachweise des Neradols* in Leder berich Am gebräuchlichsten sind die beiden Marken Neradol D und Neradol ND. Erste zeigt in seinen Rkk. noch ausgesprochenen Phenolcharakter, letzteres zeigt in die Hinsicht ein völlig abweichendes Verhalten, da ihm die phenolischen Hydrox gruppen fehlen; behandelt man aber Neradol ND-Lsg. mit Oxydationsmitteln, tritt wieder ein dem Neradol D ähnlicher Phenolcharakter auf. Zur Herst. Lederauszüge kocht man 20 g in kleine Würfel zerschnittenes Leder mit 250 c W. 15—30 Minuten, filtriert heiß und kocht 100 ccm Filtrat mit etwa 20 c Formaldehydsalzsäure unter Rückfluß etwa $^1/_2$ Stde. Nach dem Erkalten filtri man und engt ein oder dialysiert gegen W.; die Dialysate dampft man ein. Ggw. von Neradol erhält man in beiden Fällen deutlich positive Rkk. Die neb Neradol vorhandenen Gerbstoffe kann man auch durch Zusatz von Kalkwas oder Kalksalzen (nach Neutralisieren des Auszuges mit NH_3) ausfällen. E brauchbare sehr scharfe Rk. auf Neradol D ist die *Oxyazork.*, die auf ei Kupplung diazotierten p-Aminophenols mit Neradol in alkoh.-alkal. Lsg. beru Es entsteht hierbei ein dunkelblauer Oxyazofarbstoff, der mit SS. in Rot umschlä Pflanzliche Gerbstoffe (mehrwertige Phenole) geben hierbei rote Farbsto Neradol ND ist mit dieser Rk. nicht nachzuweisen; es gibt sie erst nach der H handlung des Auszuges mit Chlorlauge (kurz mit einigen Tropfen NaOCl a kochen, rasch abkühlen und mit NH_3 im Überschusse versetzen). Hierbei entst auch bei starker Verd. der Neradol ND-Lsg. eine starke Gelbfärbung, die an si schon zum Nachweise von Neradol ND brauchbar ist. Am schärfsten ist Neradol D und in Verb. mit der Oxydation mit NaOCl auch für Neradol ND

idophenolrk., die auf einer Kupplung mit Dimethyl-p-phenylendiamin beruht, obei ein stark blauer Farbstoff entsteht. Zur Ausführung der Rk. genügt eine inz verd. wss. Lsg. des Dimethylsalzes. Einen Tropfen dieser Lsg. fügt man zu ccm des Lederauszuges, macht mit NaOH alkal. und versetzt mit 1—2 Tropfen ner 5%ig. Ferricyankaliumlsg. Bei Ggw. von Neradol tritt sogleich oder nach niger Zeit Blaufärbung ein. Noch schärfer wird die Rk., wenn man nach dem lkalischmachen mit A. überschichtet. Weiter wird noch der Nachweis der urchgerbung auf mikroskopischem Wege besprochen, der durch Färben von :hnitten des zu untersuchenden Leders gelingt (vgl. Vff., S. 528). (Ztschr. f. angew. h. **29**. 325—26. 22/8. 333—34. 29/8. [3/6.] Stuttgart.) RÜHLE.

Technische Chemie.

D. B. Dott, *Der Einfluß des Krieges auf die Erzeugung von Alkaloiden.* Vf. örtert die Preissteigerung in England auf diesem Gebiete und ihre Ursachen, wie die Schwierigkeiten, die bisher größtenteils aus Deutschland bezogenen lkaloide und Präparate durch eigene, in englischen Fabriken hergestellte Präparate : ersetzen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 788—89. 30/7. [20/7.].) RÜHLE.

Die Lage *der englischen Gasindustrie im Jahre 1915.* Rückblick über den nfluß des Weltkrieges auf die englische Gasindustrie. (Journ. f. Gasbeleuchtung). 237—40. 29/4. 252—55. 6/5.) PFLÜCKE.

Die Notlage *der französischen Gasindustrie.* Kurze Bemerkung über den Einß des Weltkrieges auf die Gasindustrie in Frankreich. (Journ. f. Gasbeleuchtung). 240—41. 29/4.) PFLÜCKE.

Die Notlage *der Gasindustrie in Italien.* Kurze Bemerkung. (Journ. f. Gasleuchtung **59**. 241. 29/4.) PFLÜCKE.

C. A. Hill und **T. D. Morson**, *Die Gewinnung feiner Chemikalien im Verltnis zur britischen chemischen Industrie.* Vf. teilt die feinen Chemikalien ein in: lagenzien, in pharmazeutische u. in technische Präparate. Zu solchen der letzten rt werden Präparate zu photographischen Zwecken, zur Filmfabrikation, zur Herst. n Glühstrümpfen, zu Zwecken der keramischen Industrie, der Farbenindustrie, r Parfümeriefabrikation u. a. gerechnet. Vf. führt aus, wie wichtig es sei, die lzeugung solcher Chemikalien in England zu fördern, und bespricht Maßnahmen, es zu erreichen. Als solche wird in erster Linie der Zusammenschluß der bereits stehenden Anlagen zum Zwecke kräftiger Interessenvertretung empfohlen. (Journ. c. Chem. Ind. **35**. 792—98. 31/7. [20/7.*].) RÜHLE.

E. Monaco, *Der Kampf gegen den Staub.* Vf. berichtet über seine Verss. mit $ZnCl_2$ *als staubbindendem Mittel* u. bringt Rentabilitätsberechnungen betreffs derer f das Original verwiesen werden muß. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 394—98. [mi.] Florenz.) GRIMME.

R. W. Dinnendahl, Akt.-Ges., *Rationelles Trocknen in der chemischen Industrie.* sprechung der Wirksamkeit des rotierenden Vakuumfilters (Saugtrockners) und r Entwässerungspresse (DRP.) an Hand zweier Abbildungen. Ersteres scheidet zu 75% von im Materiale enthaltenem Anfangswasser ohne Kohlenaufwand ab, letztere entwässert Stoffe mit weniger als 90% Wassergehalt bis zur Möglichkeitsgrenze. (Chem.-Ztg. **40**. 845—46. 4/10. Essen-Ruhr.) RÜHLE.

Heinrich Precht, *Über die Verwendung des Kieserits und Gipses zur D stellung von Schwefelsäure.* 1913 sind in Deutschland 1700000 t Schwefelsäu gewonnen worden, vorwiegend aus Schwefelkies und Zinkblende, die meist a dem Ausland stammen. Um die Unabhängigkeit von diesem zu fördern, weist auf die Methoden hin, mittels deren aus den im Inland in beliebigen Meng erhältlichen Gips und Kieserit technisch unter Umständen mit Vorteil Schwef säure gewonnen werden kann. An die Besprechung schon bekannter Ver schließen sich Mitteilungen über neue an, deren Erprobung in den Fabriken v geschlagen wird. (Kali **9**. 295—98; N. Jahrb. f. Mineral. **1916**. II. 34. Ref. Baue Etzold.

Wilh. Thörner, *Entgegnung betreffend meine Untersuchung über die Natur Schwefels der Moorböden.* Gegenüber Kühl (S. 852) bemerkt Vf., daß es ih darauf ankam, besonders die Art des in den Moorböden vorliegenden schädlichen aufzuklären. Die als Sulfate von Ca und Mg in den Moorböden enthaltene se geringe Menge S. hält Vf. sowohl für den Pflanzenwuchs, als auch für Untergrun bauten für unschädlich. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 363—64. 3/10. [7/9.].) Rühle.

George K. Burgess, *Einige Probleme der physikalischen Metallurgie im Bure of Standards.* Vf. gibt zunächst eine gedrängte Übersicht über den Tätigkei bereich des Amtes und bespricht anschließend kurz einige besondere Arbeiten, w die Herst. und die Eigenschaften von *reinem Fe* (99,97%) (Cain, Schramm u Cleaves, Bereitung reinen Eisens und von Eisen-Kohlenstofflegierungen. U. Bureau of Standards. Scientific Paper Nr. **266**. 1915), die Anwendung des Mik pyrometers, die Beurteilung der Qualität von Platinwaren, besonders Pt-Tiege die Feststellung von Metallfehlern, insbesondere von Eisenbahnmaterialien, u. (Journ. Franklin Inst. **182**. 19—35. Juli. [30/3.*].) Rühle.

F. Wüst und **E. Leuenberger**, *Über den Einfluß der Glühdauer auf Qualität des Tempergusses.* Der im Ölflammofen erschmolzene Temperguß ist weg seines geringeren Schwefelgehaltes dem Kupolofenguß, besonders bezüglich Dehnu Kontraktion und Zähigkeit, überlegen. Mit der Dauer des Temperns nimmt Zugfestigkeit (anfangs langsam, später in stärkerem Maße) und die Härte ab, Dehnung, die Kontraktion und die Zähigkeit, resp. Schlagfestigkeit zu. Durch d Tempern sinkt die D.; die Dauer des Glühens ist dabei nur von geringem Einfl Mit steigendem Si-Gehalt sinkt die D. des getemperten Materials. (Ferrum, Ne Folge der „Metallurgie **13**. 161—72. Aug./Sept. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. Techn. Hochschule.) Groschuff.

P. Goerens und **L. Collart**, *Über die Verteilung der Gase in Flußeisenblöck* Vff. untersuchten die Verteilung der Gase in je einem Block aus Siemens-Mart und Thomasflußeisen. Die Gase zeigen ähnlich wie die übrigen Fremdkörper S gerungen. Die Blockmitte enthält mehr Gas als der Rand. Das Verhältnis zwisch dem Gesamtgehalt der Blockmitte und dem des Blockrandes fanden sie beim S mens-Martinblock zu 1,40, beim Thomasblock zu 1,86. Der mittlere Gasgeh (ccm in 1 ccm Metall) war im Siemens-Martinblock insgesamt 6,6 (4,2 CO; 0,8 C 1,5 H_2; 0,1 N_2), im Thomasblock 8,0 (5,2 CO; 0,8 CO_2; 1,6 H_2; 0,4 N_2). (Ferru Neue Folge der „Metallurgie“ **13**. 145—51. Juli. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. Techn. Hochschule.) Groschuff.

Johanna Wagner, *Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung von Spieg eisen mit rd. 10% Mangan und 4,57% Kohlenstoff.* Spiegeleisen zeigt, an d natürlichen Spaltflächen angeschliffen, zuweilen eine andere als die n. Spiegeleise

truktur: es zeigt sich kein Roheiseneutektikum von grob- oder feinkörnigem edeburit, in welchem der überschüssige Zementit in Nadelform eingebettet liegt, ndern eine tannenbaum- oder korallenzweigähnliche Dendritenstruktur (Zementitrystalle, die von einer größeren Zementitfläche aus in eine sorbitisch-perlitische rundmasse hineinragen, oder umgekehrt Sorbit-Perlit-Krystallskelette, deren Zwihenraum mit Zementit ausgefüllt ist; vgl. Mikrophotogramme im Original). (Stahl . Eisen **36**. 923—24. 21/9. Neunkirchen. Saar.) GROSCHUFF.

J. O. Arnold, *Mitteilung über die Beziehungen zwischen der Schneidfähigkeit n Werkzeugstählen und ihrer Brinell- oder Skleroskophärte.* Die BRINELLsche ärtezahl u. die Skleroskophärte eines *Stahls* sind wertvolle Hilfsmittel für die sche Ermittlung der Elastizität von Werkzeugstählen; sie sind aber wertlos oder eben überhaupt zu irreführenden Schlüssen Veranlassung, wenn sie dazu benutzt erden, einen Stahl in bezug auf seine Brauchbarkeit auf der Drehbank zu charakrisieren. Diese Eigenschaft hängt fast ausschließlich von der thermischen Stabilität der in dem gehärteten Stahl enthaltenen einfachen oder verbundenen Hardenite . (Chem. News **113**. 218—19. 12/5. [5/5.*] Sheffield. Univ.) BUGGE.

Burton Mc Collum und **G. H. Ahlborn**, *Die Einwirkung der Häufigkeit des tromwechsels auf die elektrolytische Korrosion.* (Auszug aus U. S. Bureau of tandards. Technologic Paper Nr. 72.) Es handelt sich um die Best. des Korsionskoeffizienten von Fe und Pb im Boden bei verschiedener Häufigkeit des tromwechsels, zwischen 60 Perioden in der Sekunde als der höchsten Frequenz nd einer Periode von 2 Wochen als der niedrigsten. Es zeigte sich, daß die orrosion von Fe- und Pb-Elektroden bei zunehmender Häufigkeit der Umkehrung es Stromes abnimmt; sie ist für beide Metalle praktisch zu vernachlässigen, wenn e Periode nicht größer als einige Minuten ist. (Journ. Franklin Inst. **182**. 108 s 110. Juli.) RÜHLE.

W. E. Ruder, *Die Sprödigkeit ausgeglühten Kupfers.* Gewöhnliches Cu des andels beginnt ernstlich spröde zu werden bei 400° in trockenem und bei 600° feuchtem H, bei 800—850° in CO und bei 700° in Dampf. Vorher mit Bor soxydiertes Cu bleibt bei allen Tempp. in reduzierender Atmosphäre unbeeinflußt. ie Sprödigkeit ist also wahrscheinlich auf die Reduktion von Cu_2O, das die M. es Cu durchsetzt, zurückzuführen, wobei eine schwammige M. mit wenig mechaischer Widerstandskraft verbleibt. (Journ. Franklin Inst. **181**. 859. Juni.) RÜHLE.

W. Stahl, *Schutzmittel gegen das Spratzen des Silbers.* (Vgl. Chem.-Ztg. **39**. 35; C. **1916**. I. 324; Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie" **12**. 501; C. **1916**. I. 324; ferner ROMAN, S. 4.) Wie bereits erörtert, spratzt sulfathaltiges Zementber infolge Aufnahme von Sulfatsauerstoff, während SO_2 nicht direkt mitwirkt. *lpeter*, welcher, zu reinem Ag zugesetzt, infolge Aufnahme von Salpetersauerstoff benfalls Spratzen hervorruft, vermindert das Spratzen bei sulfathaltigem Ag. abei werden die Beimengungen des Ag durch Salpetersauerstoff oxydiert, u. der lfatsauerstoff teils durch B. von Kaliumsulfat, teils ebenfalls durch Oxydation r Beimengungen unschädlich gemacht; außerdem bildet sich eine Schlackendecke, e das fl. Ag gegen Luftsauerstoff schützt. Auch hier handelt es sich also nicht n Unschädlichmachen von SO_2, sondern um Sauerstoff. — Als weiteres Mittel r *Verhütung des Spratzens* und Erlangung dichten Gusses empfiehlt es sich, das schmolzene und nach Entfernung der Schlacke (Krätze) mit vorgeglühtem Holzhlenklein bedeckte Ag einige Minuten zu „*polen*" (d. h. einen Holzstab aus rke, Erle usw. bis auf den Boden des Tiegels einzutauchen) und die gereinigte

Gußform mit einem von W. befreiten, genügend fl. Gemisch aus Terpentinöl u Kolophonium auszustreichen. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 297—99. 8/7.) GROSCHUFF

C. Goldbeck, *Neue Verfahren der Weizenstärkeindustrie.* Zusammenfasser Besprechung der bisherigen Verff. und des neuen Verf. (Österr. Pat. 72209), die Ausbeute an weißer Stärke (1. Prod.) gegenüber den alten Verff. erheblich erhöhen bezweckt, während die Ausbeute an Kleberstärke um 40—60% vermind wird. (Chem.-Ztg. **40**. 829—30. 30/9.) RÜHLE

Georg Fries, *Gersten der Ernte 1916.* Untersuchungsergebnisse einer Anz Gersten. Der Wassergehalt liegt zwischen 14 und 15%, Eiweißgehalt im Mit 10,54%, Stärke 61,33%, Extrakt 78,54%. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **39**. 321— 7/10. Wissenschaftl. Station f. Brauerei, München.) SCHÖNFELD

Alexander Janke, *Erörterungen zur Frage des Säuerungsverlaufes in Schn essigbildnern.* Erklärungen zu den Ausführungen von WÜSTENFELD (vgl. S. 7((Dtsch. Essigind. **20**. 205—6. 28/7.) SCHÖNFELD

Wüstenfeld, *Erörterungen zur Frage des Säuerungsverlaufes in Schnelles bildnern.* Erwiderung an JANKE (vorst. Ref.). (Dtsch. Essigind. **20**. 205—7. 28 SCHÖNFELD

H. Wüstenfeld, *Pasteurisation von Essig.* Vf. schildert die Verfahren Flaschenpasteurisation von Essig. (Dtsch. Essigind. **20**. 221—22. 11/8.) SCHÖNF

H. Wüstenfeld, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Luftzugsgeschwind keit in Essigbildnern.* Die in den Bildnern einströmende, bezw. abziehende L wird in Glasröhren durch Chlorammoniumnebel sichtbar gemacht u. die Geschw digkeit des durch die Röhren ziehenden Nebels gemessen. Einzelheiten sind Original nachzulesen. (Dtsch. Essigind. **20**. 237—39. 25/8. 245—47. 1/9. Versuc anstalt des Verb. deutscher Essigfabrikanten, Inst. f. Gärungsgewerbe, Berl SCHÖNFELD

Rapp, *Gehärtete Öle als Kakaoölersatz.* Nach Verss. des Vfs. lassen s Harttran und pflanzliche Hartfette bei der Bereitung von Stuhlzäpfchen usw. Stelle des Kakaoöles sehr gut verwenden. Da sich die Hartfettmasse nach d Ausgießen etwas schmierig anfühlt, so setzt Vf. 20% Kakaofett, bezw. 10% Talc venetum oder 0,1—0,2% Carnaubawachs zu. (Pharmaz. Ztg. **61**. 584. 20/9. Münch SCHÖNFELD

W. Fahrion, *Fortschritte der theoretischen Fettchemie im Jahre 1915.* Beri über die Literatur 1915. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **23**. 127—30. Oktob SCHÖNFELD

Franz Knorr, *Die Verarbeitung einiger Abfallfette.* Angaben über die V arbeitung von amerikanischem Kanalfett (Fäcesfett), Lederfett (Skingrease) u von fettigem Satz, der zum größten Teil aus einer Emulsion von W., Fett u Schmutz bestand. (Seifensieder-Ztg. **43**. 822—23. 11/10. 839—40. 18/10. Dobrowi SCHÖNFELD

A. Heiduschka, *Seifenersatz.* (Vgl. S. 357.) Es wird ein Verf. angegeben, 1 kg zu grobem Pulver zerkleinerten unreifen Kastanien mit Hilfe von Bolus 50 künstliche Seife darzustellen. — Es wird auf die Verwendbarkeit der Schalen v reifen Kastanien zur Herst. von Seifenersatz hingewiesen. (Pharmaz. Ztg. **61**. 4 21/6. 608. 30/9. Würzburg.) FÖRSTER

Hanns Fischer, *Die Wachserzeugung Deutschlands, seiner Verbündeten und der bisher wichtigsten besetzten Gebiete.* Statistische Angaben über die Erzeugung und den Handel mit Bienenwachs in den genannten Gebieten nach Menge und Wert. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **22**. 273—76. 30/9. [15/9.] Brüssel.) RÜHLE.

C. E. Waters, *Weitere Angaben über die Oxydation von Automobilzylinderölen.* Drei solcher Öle wurden im Anschluß an frühere Unterss. (veröffentlicht vom Bureau of Standards und im Journ. of Ind. and Engin. Chem.) der Einw. von Licht und Luft ausgesetzt, um die Zunahme an Gewicht u. des Säuregehalts, sowie die Veränderungen der Carbonisationswerte in gewissen Zwischenräumen während einer Zeitspanne von 438 Stdn. zu bestimmen. Das allgemeine Ergebnis der Verss. ist, daß neben der schrittweisen Verringerung der Gewichtszunahme eine stetig zunehmende B. von S. u. Erhöhung der Carbonisationswerte einhergeht. Die MAUMENÉschen Zahlen der Öle nehmen stark zu, während die Jodzahl abnahm. Beim Erhitzen der drei Öle und von noch acht anderen auf 250° während 1—7 Stunden nahm die B. carbonisierter Stoffe schnell erheblich zu. (Journ. Franklin Inst. **181**. 45O—51. Juni.) RÜHLE.

Oskar Diehl, *Beitrag zur Kenntnis des Schwarzreservedrucks.* Nähere Mitteilungen über den Schwarzreserveartikel nach PRUD'HOMME. (Färber-Ztg. **27**. 229 bis 231. 1/8.) SCHÖNFELD.

A. W. Schorger, *Die Industrie der Naval Stores.* Bericht über die Gewinnung von *Terpentin* und *Harz* in Amerika. (Seifenfabrikant **36**. 581—84. 23/8.) SCHÖNFELD.

Kurt Gottlob, *Über Vulkanisationsbeschleuniger. Ein Beitrag zur chemischen und mechanischen Technologie von Weichgummi. I. Einleitung. Über die Beziehungen der Vulkanisationsstufe zu den mechanischen Eigenschaften von Weichgummi.* Die Frage, wie man eine Kautschukmischung vulkanisieren soll, läßt sich nur allgemein dahin beantworten, daß man in jedem Falle danach trachten muß, dem Material in möglichst kurzer Zeit die besten seinem Zweck entsprechenden mechanischen u. physikalischen Eigenschaften zu geben u. dabei Sorge zu tragen, daß es diese Eigenschaften möglichst lange erhält, d. h. daß es auch eine gewisse Dauerhaftigkeit besitzt. Vf. zeigt an dem denkbar einfachsten Beispiel, wie schwer es ist, selbst auf Grund mechanischer Methoden den Begriff „gut vulkanisiert" bei Weichgummi zu präzisieren. 100 Teile Para wurden mit 10% Schwefel gemischt, zu Platten von geeigneter Größe und Stärke geformt, so daß aus jeder mehrere Proben für die SCHOPPERsche Zerreißmaschine geschnitten werden konnten, und bei der Temp. des sd. Xylols (einem Vorschlage von SPENCE gemäß), von 10 zu 10 oder 20 zu 20 Minuten ansteigend, so lange vulkanisiert, bis praktisch aller vorhandener Schwefel gebunden ist. Bei jeder einzelnen Probe wurden der Schwefelgehalt, die Zerreißfestigkeit u. die Dehnbarkeit bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind in der umstehenden Tabelle zusammengestellt.

Die Schwefelaufnahme kennzeichnet sich als eine chemische Rk. Es wird in gleichen Zeiten die gleiche Menge Schwefel aufgenommen, bis fast aller Schwefel gebunden ist. Die Vulkanisationskurve ist also eine Gerade. Wenn in der Tabelle das Ansteigen des Gehaltes an gebundenen Schwefel anscheinend nicht so regelmäßig erscheint, so liegt dies, abgesehen von geringen Temperaturschwankungen, die bei wechselndem Luftdruck auch die Temp. des sd. Xylols aufweist, wohl hauptsächlich daran, daß das Ansteigen des Schwefelgehalts von einer Stufe zur anderen bei den gewählten kleinen Zeitintervallen kleiner ist, als die analytische Fehlergrenze. Auch war es bei der Fülle des Materials nicht immer möglich, in ganz gleichen Zeitabschnitten vom Vulkanisationsdatum an die Analyse vorzu-

nehmen, so daß auch etwas verschieden lange Nachvulkanisation vorliegen kan
Trotzdem beträgt die Schwankung von dem theoretisch geforderten Wert selte
mehr als 0,3%, meistens erheblich weniger. In dem Kurvenbild (Fig. 9) sind d
Verhältnisse graphisch dargestellt.

Vulkanisationsdauer Minuten	Dehnung in %	Festigkeit in kg	Gebundener Schwefel %	Vulkanisationsdauer Minuten	Dehnung in %	Festigkeit in kg	Gebundener Schwefel %
30	700	0,28	1,39*)	290	855	6,17	3,22
50	875	0,36	0,82	300	880	7,58	3,28
70	970	0,82	0,94	310	852	7,52	3,34
90	960	1,53	1,28	320	856	7,84	3,50
110	1002	1,98	1,11	330	839	8,00	3,61
120	970	2,41	1,43	340	835	8,06	4,12
130	940	2,14	1,39	360	808	8,26	4,09
140	927	2,47	1,64	380	805	9,72	4,47
150	870	2,86	1,69	400	800	10,44	5,32
160	970	3,18	1,69	420	790	10,33	5,24
170	935	3,57	2,15	440	790	10,61	5,61
180	920	4,04	3,23**)	460	730	9,77	5,46
190	943	4,10	2,33	480	590	3,40	5,50
200	966	4,84	2,12	500	560	3,91	5,68
210	935	4,66	2,48	520	580	3,13	5,73
220	908	4,26	2,53	540	395	1,89	6,17
230	905	5,05	2,69	560	360	1,87	5,93
240	900	4,92	2,82	580	350	1,92	6,40
250	875	5,30	2,91	600	370	1,72	6,86
260	880	5,43	2,87	620	280	1,42	6,99
270	868	5,57	3,02	660	300	1,68	7,24
280	875	6,00	3,17	720	240	1,67	8,02

*) (0,39? Der Ref.) — **) (2,23? Der Ref.)

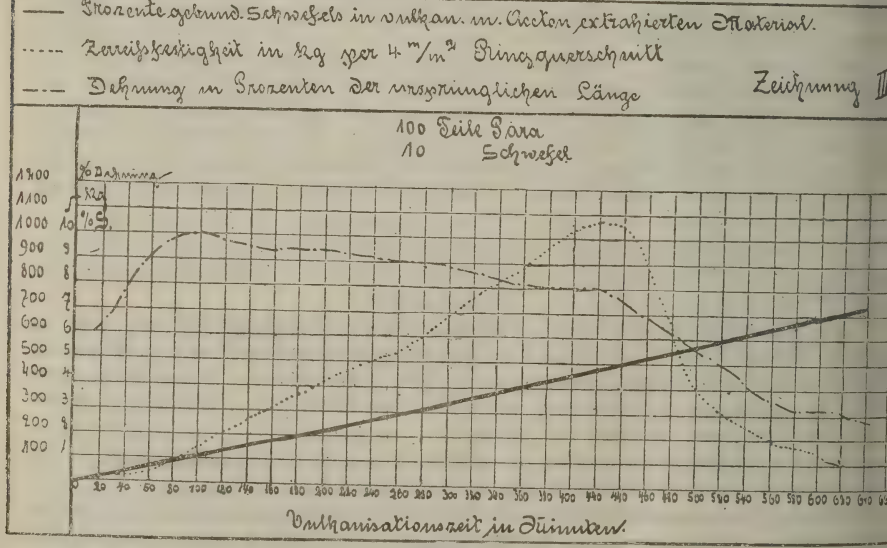


Fig. 9.

Die Festigkeit (berechnet auf 4 qmm Ringquerschnitt; verwendet wurden Ringe von ca. 5 mm Stärke und genau 4 mm Breite; um die angegebenen Werte auf die Einheit, d. h. auf 100 qmm zu beziehen, muß man sie mit 25 multiplizieren) steigt allmählich vom Nullpunkt bis zu einem Werte von 10,5 kg und fällt dann zuerst langsam, später aber, noch bevor aller Schwefel verbraucht ist, ziemlich schnell herab und bleibt dann ziemlich konstant auf dem erreichten niedrigen Stand. Die Dehnbarkeit steigt zuerst sehr rasch auf 900% der ursprünglichen Länge und sinkt dann sehr langsam mit zunehmender Festigkeit auf etwa 750%. Bei weiterer Vulkanisation tritt dann auch rasches Sinken ein. Im Kurvenbild sind, einem Vorschlage von SPENCE entsprechend, auf der Abscissenachse die Einheiten der Vulkanisationszeiten aufgetragen, während je ein Teilstrich der Ordinatenachse entsprechend den drei Kurven drei Bedeutungen hat, nämlich 1. für die Vulkanisationskurve: 1% Schwefel in mit Aceton erschöpfend extrahiertem Vulkanisat, 2. für die Festigkeitskurve: 1 kg Reißfestigkeit auf 4 qmm Ringquerschnitt des Vulkanisats; 3. für die Dehnungskurve: 100% der ursprünglichen Länge. Versucht man die Kurven zu deuten, um daraus die Beantwortung der Frage zu suchen, an welchem Punkt oder innerhalb welcher Grenzen das Material als gut ausvulkanisiert zu betrachten ist, so scheidet ganz sicher das ganze Gebiet links vom ersten Scheitelpunkt der Dehnungskurve und rechts vom Scheitelpunkt der Dehnungskurve aus, da diese Gebiete weder in der einen, noch in der anderen Richtung Vorteile bieten. Auch noch ein gewisses Gebiet rechts vom Scheitelpunkt der Dehnungskurve ist als „nicht ganz vulkanisiertes Stadium“ zu betrachten, da die Festigkeit noch zu klein und die bleibende Dehnung zu groß ist. In erster Linie käme das Gebiet von 290 Minuten an bis 380 Minuten in Betracht, da alles, was rechts davon liegt, trotz der verhältnismäßig recht guten Dehnungs- und Festigkeitsziffern aus verschiedenen Gründen nicht mehr als günstig zu bezeichnen ist. Als günstigstes Gebiet bleibt eigentlich nur das von 290—340 Min. und etwa 5% gebundenen S. Denselben Vulkanisationsgrad kann man natürlich bei höherem und niedrigerem Prozentgehalt an freiem Schwefel und bei höherer und niedrigerer Vulkanisationsdauer erreichen. In der „Mischung“, wie sie in der Technik Verwendung findet, komplizieren sich die Verhältnisse außerordentlich, so daß es noch viel schwerer ist, die richtigen Vulkanisationsbedingungen zu finden.

II. *Über vulkanisationsbeschleunigende Mittel.* Vf. berichtet sodann über Verss., aus denen hervorgeht, daß bei Zusatz von *Vulcacit*, einem Derivat einer organischen Base, zur Mischung das Gebiet der günstigsten Vulkanisation in wesentlich kürzerer Zeit erreicht werden kann. Betreffs der Einzelheiten muß auf die Tabellen und Kurven des Originals verwiesen werden. (Gummi-Ztg. **30**. 303—8. 326—37. 7/1.)

ALEXANDER.

B. J. Eaton und **J. Grantham**, *Vulkanisationsversuche mit Plantagenparakautschuk. II. Die Ursache der Variabilität und einige dabei mitwirkende Umstände.* Die früheren (Journ. Soc. Chem. Ind. **34**. 989; C. **1916**. I. 187) Erörterungen und Verss., insbesondere zum Zwecke der Feststellung der Art des beschleunigend auf die Vulkanisation wirkenden Stoffes, sind weitergeführt worden. Es wird eingehend darüber an Hand figürlicher Darstst. u. tabellarischer Zusammenstellungen über Ergebnisse berichtet. Einige der Ergebnisse der Unterss. sind: Der Grad der Vulkanisation ist abhängig von dem Umfange der Veränderung, die in einem Latex etwa innerhalb der ersten 6 Tage nach der Koagulation vor sich geht. Diese Veränderung kann teilweise oder vollständig hintangehalten werden durch die Einw. von Formalin, Hitze oder Kälte, sowie durch maschinelle Behandlung des gewonnenen Latex unmittelbar nach der Koagulation, wobei der größte Teil des Schaums entfernt wird. Hinsichtlich der Ursachen für diese Veränderungen, die

auf biologischen Vorgängen zu beruhen scheinen, wurde gefunden, daß im Serum 2 Stoffe bestehen: ein Protein, das durch Hitze gefällt wird und, sofern es nicht zersetzt ist, auf die Vulkanisation nicht beschleunigend wirkt, und ein hierauf beschleunigend wirkender l. Stoff, der nach dem Entfernen des durch Hitze ausgefällten Proteins durch Eindampfen des Serums gewonnen wird und nicht leicht zersetzlich ist. Bei der gewöhnlichen Art der Bereitung des Kautschuks wird der größere Teil des Serums und der l. Stoffe daraus entfernt, so daß gewöhnlich die beschleunigende Wrkg. des verbleibenden Restes des Serums gleich Null ist. Die angestellten Verss. zeigen die schrittweise Entwicklung des beschleunigend wirkenden Stoffes während der ersten Tage nach der Koagulation, wahrscheinlich infolge Zers. eines dem durch Hitze aus dem Serum ausfällbaren Proteine ähnlichen Proteins, das mit dem Kautschuk während des Koagulierens ausgefällt wird. Weitere Verss. unter Berücksichtigung des N-Gehaltes des Kautschuks bestätigen diese Annahme. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 715—28. 15/7.) RÜHLE.

M. Freiberger, *Die Untersuchung zum Rauhen bestimmter, halbgereinigter Baumwollgewebe auf ihre Eignung zur Weiterverarbeitung in der Färberei, Druckerei und Appretur.* (Vgl. S. 615.) Bei halbgebleichten Rauhwaren soll nicht allein ein guter Flor erzielbar sein, sie sollen auch von Fll. gut durchdrungen und benetzt werden. Diese Eigenschaften sind abhängig von den nach der Vorreinigung zurückgebliebenen Resten an Stärke, Fett, Holzgummi, vom Wassergehalt usw. Für die Beurteilung der Eignung zur Weiterverarbeitung geben Beistt. der einzelnen Substanzen kein so richtiges Bild, als die Feststellungen der „Netz-", „Filtrierfähigkeit" und des „Durchlässigkeitsvermögens". Vf. bestimmt diese, indem er die Zeit mißt, in welcher 1 Tropfen von 0,05 g dest. W. den Stoff benetzt, bezw. in welcher 5 ccm dest. W. durch den trockenen und durch den vorher benetzten Stoff durchfiltrieren. (Färber-Ztg. **27**. 259—62. 1/9.) SCHÖNFELD.

J. F. Briggs, *Der Papiermühlenchemiker zur Kriegszeit.* Es wird die Einw. des Krieges auf die Papierfabrikation in England erörtert, die sich sowohl in der Beschaffung der erforderlichen Rohstoffe als auch der zur Fabrikation nötigen Chemikalien äußert und zu größter Sparsamkeit nicht nur jetzt, sondern auch in Zukunft drängt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 798—800. 31/7. [20/7.*].) RÜHLE.

Friedrich Moll, *Über die Verwendung ammoniakalischer Salzlösungen zur Holzkonservierung.* Zusammenfassende Besprechung der unter der Verwendung von NH_3-Salzen verfolgten Zwecke u. der dazu genommenen Patente. Die Salze des NH_3 haben im Großbetriebe nur Bedeutung als Schutzmittel gegen Entflammung des Holzes; in der Tischlerei kommt noch die Verwendung des NH_3 zum Beizen und Entharzen hinzu. Für alle übrigen Zwecke ist die Anwendung des NH_3 wegen ungenügender Wirksamkeit entweder unwirtschaftlich, oder die Zwecke selbst haben sich überlebt. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 339—40. 5/9. [8/6.].) RÜHLE.

David Trevor Jones und **Richard Vernon Wheeler**, *Die Konstitution der Kohle.* Die zusammenfassende Betrachtung der bisherigen Untersuchungsergebnisse (Journ. Chem. Soc. London **105**. 2562; C. **1915**. I. 69) führt zu dem Schluß, daß, wenn die Kohle aus untergegangenen Pflanzen durch Einw. von Druck und Temp. entstanden ist, die Temp. 300° nicht erreicht haben kann. Durch Lösungsmittel kann Kohle in Cellulosestoffe und harzige Teile zerlegt werden. Die Cellulosestoffe enthalten Furankerne und geben bei der Dest. Phenole. Andere Bestandteile haben Strukturen ähnlich der C-Molekel, doch ist freier Kohlenstoff in der Kohle wahrscheinlich nicht enthalten. Die Cellulosestoffe treten wohl nur in

venigen Typen auf. Die harzigen Stoffe enthalten Verbb., in denen Alkyl-, Naphthen- und ungesättigte hydroaromatische Radikale zu größeren Gruppen verknüpft sind. Ob aromatische Gruppen vorkommen, ist zweifelhaft. Unter dem Einfluß von Druck hat sich die Hauptmenge der Harze stark polymerisiert. Die sauerstoffhaltigen Harze sind hauptsächlich Oxyde, wahrscheinlich cyclische Oxyde; Ester, Lactone, Anhydride, SS. und Ketone fehlen oder finden sich nur in kleinen Mengen. KW-stoffe kommen in dem Harz ebenfalls vor, Paraffine jedoch nur wenig. Der Hauptunterschied zwischen den bei niedrigen Tempp. erhaltenen Destillationsprodd. der Kohle und dem Petroleum ist das Fehlen von Phenolen in dem letzteren, was dafür spricht, daß das Erdöl aus cellulosefreien Stoffen entstanden ist. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 707—14. Juli. [9/6.] Eskmeals, Cumberland.) FRANZ.

Henry Louis, *Verschwendung im Kohlenbergbau.* Vf. bespricht die in England vorliegenden Verhältnisse, insbesondere das Verhältnis der geförderten Menge Kohlen zu den im eigenen Betriebe der Kohlenbergwerke verbrauchten Mengen, das vielfach sehr ungünstig ist, und den Raubbau, der noch oft betrieben wird. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 770—74. 31/7. [19/7.*].) RÜHLE.

Franz Fischer und **Wilhelm Gluud**, *Die Ergiebigkeit der Kohlenextraktion mit Benzol.* Extraktionsverss. an Steinkohle, Braunkohle und bituminöser Kohle (deutscher Cannelkohle) mittels *Benzol* unter Anwendung eines Druckes von ca. 50 Atm. und bei einer Temp. von etwa 288° ergaben folgendes: Aus Steinkohle, die bei 80° mit 0,1—0,15% Lösliches an Bzl. abgab, wurden über $6^1/_2$% Extrakt erhalten. Aus Braunkohle, die bei der Extraktion im Soxhlet 11% Extrakt gab, erhielten die Vff. 25% Extrakt. Aus Cannelkohle, die bei 80° etwas über 1% Lösliches an Bzl. abgab, wurden 4% Extrakt erhalten. Bei Steinkohle und Cannelkohle wurde bei der Extraktion bis zu 270° beim Öffnen der erkalteten Bombe kein Entweichen von Gasen, also keine Zers. festgestellt, bei der Braunkohle indes wurde deutliche Zers. unter H_2S-Gasbildung beobachtet. Es ist daher anzunehmen, daß in den Extrakten ein Teil der ursprünglich in der Kohle enthaltenen Substanzen unverändert vorhanden ist. Für den Extrakt der Steinkohle ist der große Gehalt an festen Substanzen charakteristisch. Der Benzolextrakt, in PAe. gegossen, ließ einen braunen Körper ausfallen, der gegen 140° zu erweichen beginnt und bei 180° zu einer schwarzen Schmelze zusammenfließt. Die PAe.-Lsg., im Vakuum eingedampft, hinterließ ein öliges Prod., aus dem ca. die Hälfte mit Wasserdampf abgetrieben werden konnte. Das zurückbleibende Öl wurde wieder in PAe. gelöst u. durch Verdampfen als rötlichgelbes, dickflüssiges, fettiges Öl wiedergewonnen. Aus dem Extrakt der Braunkohle ließen sich Montanwachs (F. 80—81°), harzige u. schellackähnliche Massen u. ein helles, leicht bewegliches Öl, das leichter als W. ist, isolieren. Der Benzolextrakt der Cannelkohle ließ sich durch PAe. in 2 Teile trennen: einen unl., festen u. im trockenen Zustande feinpulverigen, kakaoähnlichen, u. in einen PAe.-lösl. Teil. Aus letzterem wurde neben anderen Prodd. mittels Aceton ein krystallisierter, sauerstofffreier Körper erhalten. Über die einzelnen aus den Extrakten erhaltenen Prodd. werden die Vff. in einer späteren Veröffentlichung eingehender berichten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1460—68. 24/6. [15/5.] Kaiser-WILHELM-Institut f. Kohlenforschung, Mülheim a. Ruhr.) PFLÜCKE.

Franz Fischer und **Wilhelm Gluud**, *Kohlenextraktion mit flüssiger schwefliger Säure.* (Vgl. vorhergehendes Ref.) Die Steinkohle fängt bei der Behandlung mit schwefliger Säure an gelinde aufzuquellen und verliert dabei vollständig ihren

Zusammenhang. Diese Beobachtung wurde bei Anthrazitmagerkohle, halbfetter Eßkohle und anderen gemacht. Anthrazit und eine an flüchtiger Substanz sehr reiche Gasflammenkohle macht eine Ausnahme. Cannelkohle ist gegen SO_2 sehr beständig. Offenbar löst die SO_2 bei den erstgenannten Kohlearten die zur Verkittung der Kohlesubstanz sehr wesentlichen Stoffe heraus. Die fl. SO_2 färbt sich bei Einw. auf Kohle gelb bis rotgelb. Bei starker Anreicherung an Extrakt ist die Lsg. bordeauxrot. Nach dem Abdunsten der SO_2 bleibt neben W. ein ganz tiefdunkelrotes, schweres, aber ziemlich bewegliches Öl zurück. Nach Behandeln mit k. Bicarbonatlsg. läßt sich mit W.-dampf ein leichtes, schwach fluorescierendes Öl von angenehm petroleumartigem Geruch abtreiben. Extrahieren des Destillationsrückstandes mit PAe. ergab weitere goldgelbe, ölige Prodd., die von 200—350° ohne Zers. destillieren und luftbeständig sind. Im Gegensatz zu dem mit Bzl. bei 275° gewonnenen Extrakt ist der mit SO_2 bei niederer Temp. erhaltene Extrakt viel ärmer an fester Substanz. Analoges wurde bei der Braunkohle beobachtet. Während Bzl. aus Braunkohle das sogenannte *Montanwachs*, ein Gemenge eines wirklichen Wachses mit ausgesprochenen Harzen, herauslöst, hinterläßt der mit k. SO_2 gewonnene Extrakt der Braunkohle ein typisches Harz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1469—71. 24/6. [17/5.]. Kaiser-Wilhelm-Inst. für Kohleforschung. Mülheim-Ruhr.) Pflücke.

Franz Fischer, *Die Überführung der Steinkohle in lösliche Stoffe durch Ozon.* Beim Überleiten von Ozon über westfälische Steinkohle bekommt die Kohlenoberfläche schon bei Zimmertemp. einen ganz schwach bräunlichen Anflug, und die Kohle riecht eigenartig nach Caramel. Der bräunliche Belag ist im k. destillierten W. mit tiefbrauner Farbe l. Die Lsg. reagiert sauer. Wurde die ozonisierte Kohle in Natriumcarbonatlsg. gebracht, so trat beim Erwärmen Gasentwicklung auf, und es entstand eine noch dunklere Lsg. als mit reinem W. Kontrollverss. mit unbehandelter Kohle ergaben weder mit W., noch mit Natriumcarbonat gefärbte Lsgg. Dauerversuche der Ozonisierung zeigten, daß über 92% Substanz der Kohle l. in W. gemacht worden waren. Der nach dem Abdampfen des W. hinterbleibende Rückstand ist von dunkelbrauner Farbe, riecht nach Caramel, schmeckt stark sauer, ist hygroskopisch und zerfließlich, l. in W., weniger l. in A., noch weniger l. in Aceton und nur wl. in Ä. In sauerstofffreien organischen Lösungsmitteln ist der Rückstand nicht l., mit PAe. wird er aus alkoh. Lsg. ausgefällt. In NH_3 und den übrigen Alkalien ist er mit dunkler Farbe, in SS. mit hellerer Farbe l. Mit den Acetaten der Erdalkalien und der Schwermetalle gibt er Ndd.

Burgess und Wheeler (vgl. Journ. of Gaslight **1911**. 25) sind der Ansicht, daß die Steinkohle aus zwei der Herkunft nach prinzipiell verschiedenen Bestandteilen besteht. Der eine wird von diesen Autoren als das Umwandlungsprod. der früheren Cellulose und Ligninsubstanzen betrachtet, welche bei der Kohlendest. CH_4 und H liefern. Der andere Bestandteil, der durch mehr oder weniger weitgehende Zers. der früheren Harz- und Gummiarten entstanden sein soll und nach Meinung des Vfs. auch die Umwandlungsprodd. der früheren Wachse und Fette enthält, ist bei der Kohlendest. der eigentliche Teerbildner. Dieser zweite Bestandteil ist aber bei den Steinkohlen, wie aus der Extrahierbarkeit sich schließen läßt, der bei weitem geringere Bestandteil (höchstens $^1/_{10}$ der Gesamtkohle). Die Ausbeute an in W. l. Substanz der ozonisierten Kohle läßt es wahrscheinlich erscheinen; daß der Hauptbestandteil der Kohle, das Umwandlungsprod. der ehemaligen Cellulose, in eine wasserlösliche Substanz mit Ozon umgewandelt werden kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1472—74. 24/6. [19/5.]. Kaiser Wilhelm-Inst. für Kohleforschung. Mülheim-Ruhr.) Pflücke.

D. R. Steuart, *Die Schieferölindustrie.* Es wird die Lage der schottischen chieferölindustrie, insbesondere der Umfang der Industrie, die Gewinnung des lschiefers, seine Verarbeitung u. die verschiedenen dabei gewonnenen Prodd. kurz esprochen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 774—76. 31./7. [19/7.*].) RÜHLE.

B. Ludwig, *Teerdestillationsanlage und Eismaschine der Firma Heinrich Hirzel, eipzig-Plagwitz.* Beschreibung einer Ammoniakeismaschine und einer Teerdestil- tionsanlage nach dem Verf. des Patentes Nr. 172224 (vgl. C. **1906**. II. 731). Die nlage wird durch Photographie und Zeichnung veranschaulicht. (Journ. f. Gas- eleuchtung **59**. 276—77. 20/5. München.) PFLÜCKE.

G. T. Purves, *Die Gewinnung von Teer aus Heizgas.* Zusammenfassende Be- rechung der hierzu gebräuchlichen technischen Verff. (Journ. Soc. Chem. Ind. 5. 779—83. 31/7. [20/7.*].) RÜHLE.

G. Anderson, *Der Betrieb und die Größenberechnung von Reinigeranlagen zur ntfernung des Schwefelwasserstoffes aus dem Steinkohlengase.* Im Anschluß an eine ühere Arbeit (vgl. Journ. f. Gasbeleuchtung **57**. 547; C. **1914**. II. 1131) befaßt ch der Vf. mit der Regeneration der Reinigungsmasse im Reiniger und mit der eziehung zwischen Massevolumen im Reiniger und Jahresgasproduktion näher. ie Abhandlung ist rein gastechnischen Inhaltes. (Journ. f. Gasbeleuchtung **59**. 9—14. 10/6.) PFLÜCKE.

Sydney J. Johnstone, *Der Fortschritt in der Industrie seltener Erden in Eng- nd.* Vf. erörtert die Monopolstellung, die die deutsche Beleuchtungsindustrie (lühstrümpfe und Glühlampen) vor dem Kriege besaß, die geschehene B. einer lchen Industrie in England während des Krieges, die Voraussetzungen hierfür, sbesondere der Bezug der erforderlichen Rohstoffe, und schließlich kurz die Ge- ährung staatlichen Schutzes nach dem Kriege für diese neue Industrie vor dem nn zu erwartenden starken deutschen Wettbewerbe. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 1—13. 31/7. [21/7.*].) RÜHLE.

Václav Kubelka, *Die Ablaugen der Cellulosefabriken und ihre Verarbeitung Gerbextrakten.* Zusammenfassende Besprechung an Hand der vorliegenden Lite- tur u. von Patentschriften der Beschaffenheit und Zus. u. der technischen Ver- beitung dieser Ablaugen (Sulfitcelluloseextrakte, Ligninextrakte), ihre Verwendung li Herstellung von Extrakten aus natürlichen Gerbstoffrohstoffen (Quebracho, lmosa, Valonea u. a.), der kombinierten Gerbung mit Sulfitcelluloseablaugen und es Nachweises der Ligninstoffe in den Extrakten und im Leder. („Der Gerber" 916. Sep. vom Vf. 26 Seiten. Brünn. Böhm. techn. Hochschule.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 295200 vom 28/2. 1914. [8/11. 1916].

(Die Priorität der britischen Anm. vom 11/10. 1913 ist beansprucht.)

Caspar Reiter, Berlin-Treptow. *Verfahren zur Herstellung eines nahezu alko- lfreien Bieres.* Es wird Bierwürze zunächst einer durch Zusatz von Bakterien rvorgerufenen Milchsäuregärung unterworfen, die nach Erreichung des zur Ver- eckung des Zuckergeschmackes nötigen Säuregrades durch Zusatz von Hopfen eine nterbrechung erfährt, worauf eine kurz dauernde alkoh. Gärung angeschlossen wird.

Kl. 8k. Nr. 295070 vom 21/7. 1914. [3/11. 1816].

Wolfgang Reidemeister, Berlin. *Verfahren zur Erzeugung erhöhten Glanzes auf Naturseide im Strang und in Geweben*, dadurch gekennzeichnet, daß man diese in gespanntem Zustande mit höher konzentrierten Fettsäuren, deren Anhydriden oder Gemischen daraus, eventuell unter Mitverwendung von Glycerin behandelt, hernach wäscht und trocknet oder in ungespanntem Zustande mit den vorgenannten Substanzen behandelte Seide der Spannung unterwirft.

Kl. 8i. Nr. 295042 vom 8/8. 1915. [30/10. 1916.]

Johann Julius Braun, Schmalkalden, *Verfahren zur Herstellung von Holzstoff für Wand- und Bodenbelag sowie Geräte.* Es werden Holzlagen, die mit Ölen oder Teer getränkt oder bestrichen sein können, mit Wasserdampf und heißer Luft behandelt, dann zu dünnen Platten gepreßt, diese unter Druck erkalten gelassen, getrocknet, unter Verwendung elastischer Zwischenlagen aus Segeltuch o. dgl. und von Klebstoffen zu stärkeren Platten geschichtet, diese von neuem bei hoher Temperatur gedämpft, in die Schlußform gepreßt und hier unter starkem Druck erkalten gelassen.

Kl. 8i. Nr. 295140 vom 13/7. 1915. [6/11. 1916].

Carl Stüwe, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung einer feuchtigkeitundurchlässigen Wandbekleidung*, dadurch gekennzeichnet, das Filzmasse, Holzschliff o. dgl. mit einem Gemisch aus Alaun, essigsaurer Tonerde und Wasserglas durchtränkt und nach dem Trocknen in ein Gemisch aus Harz, Erdwachs oder Paraffin getaucht wird und nach dem Erhärten des Harzwachsüberzuges auf einer oder auf beiden Seiten mit einem Gipsanstrich versehen wird.

Kl. 8i. Nr. 295157 vom 20/7. 1915. [7/11. 1916].

Herbert Rolfs, Halle a. S., *Verfahren zur Herstellung eines für Treibriemen u. dgl. geeigneten Lederersatzes.* Es wird Leinwand mehrmals in ein Gemisch getaucht, das durch Übergießen von ungebrannter Kieselgur mit starker Schwefelsäure und nachträglichen Wasserzusatz erhalten wird, alsdann wird ausgewaschen, getrocknet und gegebenenfalls mit verd. Wasserglaslsg. behandelt.

Kl. 8i. Nr. 295201 vom 22/1. 1915. [7/11. 1916].

(Die Priorität der holländischen Anmeld. v. 23/1. 1914 ist beansprucht.)

de Vogel, van Calcar & Co., Zwolle, Niederl., *Verfahren zur Herstellung eines einem Naturstein, z. B. Granit, ähnlichen Fußbodenbelages.* Es werden auf eine Seite eines Kernes von Jute, welcher beiderseitig mit der gewöhnlichen Deckschicht versehen ist, nacheinander zwei Schichten Farbmasse gespritzt, wobei die erste Farbmasseschicht die Untergrundschicht bildet und die zweite Farbmasseschicht die Zeichnung erzeugt, während die Zusammenstellung der Farbmassen derart ist, daß die leicht aufgespritzte Farbmasseschicht völlig mit der Untergrundschicht vereinigt ist, wodurch eine dem Naturstein ähnliche Oberfläche gebildet wird, die auch bei fortschreitender Abnutzung ihr ursprüngliches Aussehen beibehält.

Kl. 8m. Nr. 295071 vom 26/1. 1916. [4/11. 1916].

Gebrüder Schmid, Basel, Schweiz. *Verfahren zum Fixieren von Eisenbeizen auf Gespinstfasern und Erzeugnissen daraus*, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Fixierbad Seidenraupenpuppen oder seidenraupenpuppenhaltige Seidenabfälle oder das ölige W., das sich beim Auskochen von Seidenraupenpuppen und seidenraupenpuppenhaltigen Seidenabfällen ergibt, zusetzt.

Kl. 8m. Nr. 295072 vom 18/10. 1914. [4/11. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Herstellung waschechter Färbungen auf der Faser.* Es wurde gefunden, daß man zu waschechten, roten bis violetten bis blauen Färbungen dadurch gelangen kann, daß man die Farbstoffe auf der Faser mit Formaldehyd behandelt, die durch Kuppeln der Tetrazoverbb. aromatischer Diamine in beliebiger Reihenfolge, einerseits mit einem Molekül einer Aminonaphtholsulfosäure oder einem Derivat einer solchen und andererseits mit einem Molekül eines solchen aminosubstituierten Derivats der 2·5·7-Aminonaphtholsulfosäure, dessen Substituent eine freie Aminogruppe enthält, entstehen.

Kl. 10b. Nr. 295219 vom 12/5. 1915. [8/11. 1916].

(Die Priorität der amerikan. Anm. vom 4/6. 1914 ist beansprucht.)

Chemische Fabriken Kurt Albert und **Ludwig Berend**, Amöneburg Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Verfestigung von Emulsionsmassen aus Mineral-, Teer- und anderen Ölen, Kohlenwasserstoffen, Asphalt, Wachs, Harz u. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß man Emulsionen aus diesen Stoffen, die nur geringe Mengen an kolloidalen Emulsionsträgern und W. enthalten, so viel eines hydratisierungsfähigen Körpers zufügt, daß die entstehenden festen Massen durch W. nicht wieder in Emulsionslsgg. übergeführt werden.

Kl. 12d. Nr. 295043 vom 26/1. 1915. [31/10. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 265628; C. **1913**. II. 1638.)

Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Berlin, *Verfahren zur Trennung adsorbierter, kolloider, löslicher oder fein verteilter Körper von den feinen als Träger dienenden Stoffen.* Es wird der Durchgang schwach wandernder Substanzen durch das Diaphragma dadurch erleichtert, daß durch Rühren die B. von die Wanderung beeinträchtigenden Schichten an den Diaphragmen verhindert und die Substanz in den Wirkungsbereich der Diaphragmen gebracht wird.

Kl. 12g. Nr. 295164 vom 31/3. 1914. [6/11. 1916].

(Die Priorität der schwedischen Anmeld. v. 18/12. 1913 ist beansprucht.)

Aktiebolaget Kolloid i Likvidation, Stockholm, Schweden, *Verfahren zur Herstellung haltbarer kolloidaler Lösungen*, dadurch gekennzeichnet, daß der zu lösende Stoff der Einw. eines Lösungsmittels, welches den betreffenden Stoff in krystalloidaler Hinsicht nicht nennenswert lösen kann, bei einer so weit erhöhten Temp. (und entsprechenden Überdruck) und während so langer Dauer ausgesetzt wird, daß eine kolloidale Lsg. zustande kommt, und diese dann einer schnellen Abkühlung unterworfen wird, um die Lsg. bei normalem Druck und normaler Temp. haltbar zu machen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. der Lsgg. von *Wollfett, Harz, Ricinusöl* und von *Phosphor.*

Kl. 12h. Nr. 295178 vom 24/5. 1914. [6/11. 1916].

Chemische Fakrik Grünau Landshoff & Meyer Akt.-Ges. und **E. Bürgin**, Grünau, Mark, *Platinelektrode.* Es wird zur Versteifung und zugleich Stromzuführung und Stromverteilung Aluminium oder ein anderes sich beim Gebrauch mit einer Schutzschicht überziehendes Metall verwendet.

Kl. 12i. Nr. 294909 vom 1/9. 1914. [1/11. 1916].

Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg, *Vorrichtung zur Wasserelektrolyse mit in den Elektrolyten eintauchenden Gasglocken.* Der untere Rand der Gasglocken ist mit Öffnungen oder Ausschnitten versehen, die so angeordnet sind, daß das bei Überdruck durch dieselben austretende Gas nicht in die Nachbarglocke eintreten kann.

Kl. 12i. Nr. 294912 vom 31/8. 1915. [2/11. 1916].

(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 27/8. 1915 ist beansprucht.)

Ottokar Urbasch, Wien, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Schwefel* aus verdampfbaren, Schwefel enthaltenden pulver- oder stückförmigen Stoffen durch Dest. im Ofen. Es wird das im Ofen befindliche Material mittels sauerstofffreier Generatorgase zunächst mittelbar beheizt, worauf die Gase in das Material unmittelbar eingeleitet werden und aus den sich dadurch entwickelnden Schwefeldämpfen, die mit den Verbrennungsgasen aus dem Ofen entweichen, der Schwefel in an sich bekannter Weise abgeschieden wird.

Kl. 12i. Nr. 295044 vom 9/5. 1914. [8/11. 1916].

Hugo Petersen, Berlin-Steglitz, *Einrichtung zur Befestigung von Bleiwänden u. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß der eine die in bekannter Weise an der Bleiwand o. dgl. befestigten Laschen tragende Rahmenteil mit dem quer dazu angeordneten Rahmenteil durch ihn ganz oder teilweise umfassende u. am anderen Rahmenteil festgeklemmte Bänder o. dgl. verbunden ist.

Kl. 12i. Nr. 295073 vom 5/2. 1915. [9/11. 1916].

(Die Priorität der amerik. Anm. vom 26/6. 1914 ist beansprucht.)

Henry Howard, Brookline, Mass., V. St. A., *Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Salzsäure* durch Erhitzung von Salz und Schwefelsäure in einem einherdigen mechanischen Sulfatofen, dadurch gekennzeichnet, daß Salz u. S. dem Ofen ununterbrochen in Form eines gleichförmig zusammengesetzten und teilweise zersetzten Gemisches zugeführt werden.

Kl. 12i. Nr. 295074 vom 31/7. 1915. [3/11. 1916].

Salzwerk Heilbronn A.-G. und **Peter Brandenburg**, Heilbronn a. N., *Verfahren zur Darstellung von Sulfaten und Salzsäure.* Es wird feuerflüssiges Alkalichlorid mittels Schwefelsäure, im Bedarfsfalle im Gemisch mit Luft oder Wasserdampf, oder mittels schwefliger S. u. Wasserdampf fein zerstäubt.

Kl. 12n. Nr. 295222 vom 30/4. 1914 [9/11. 1916].

Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin-Gesellschaft), Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Metalladsorptionen.* Das Verfahren besteht darin, daß das Metall in Ggw. eines Suspensionskolloides in geeigneter Weise, zweckmäßig durch elektrische Zerstäubung in feine Verteilung gebracht wird. Dabei adsorbiert das Kolloid das Metall und bildet eine feste Adsorptionsverb., welche abfiltriert (und gewaschen) werden kann. Als Suspensionskolloid verwendet man zweckmäßig Carborund, reinen Ton, fein verteilte Kohle, Kaolin, amorphe Kieselsäure u. a., wie überhaupt alle solche Substanzen, die die Eigenschaft haben, in fein verteiltem Zustande kolloide Metalle zu adsorbieren. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung solcher Suspensoide, die der elektroosmotischen Reinigung unterworfen werden können. Die so hergestellten Metalladsorptionen, insbesondere eine an Kieselsäure gebundene *Nickeladsorption*, läßt sich als *Katalysator* vorteilhaft verwenden.

Kl. 12o. Nr. 295183 vom 23/10. 1913. [8/11. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 2,3-Oxynaphthoesäureamid und dessen Derivaten*, darin bestehend, daß man Acyl-2,3-oxynaphthoesäure so lange erhitzt, bis sich ein anhydridartiges Zwischenprodd. gebildet hat, und daß man auf dieses Ammoniak oder acylierungsfähige Basen einwirken läßt. — *Acetyl-2,3-oxynaphthoesäure* wird auf 200—220° erhitzt, bis keine Essigsäure mehr entweicht. Die in der Wärme dickflüssige M.

erstarrt beim Abkühlen zu einer leicht pulverisierbaren glasartigen M., die beim Kochen mit Anilin das *2,3-Oxynaphthoesäureanilid*, bei der Einw. von Diäthylamin das *2,3-Oxynaphthoesäurediäthylamid*, F. 180°, liefert. — Das Anilid wird auch aus dem Anhydrid erhalten, das beim Erhitzen von *Benzoyl-2,3-oxynaphthoesäure* im Vakuum auf 230° entsteht.

Kl. 12o. **Nr. 295202** vom 31/5. 1914. [8/11. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 293787; C. **1916**. II. 530.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten.* Bei der Rk. von Oxyden des Kohlenstoffs mit *Wasserstoff* in Ggw. von Katalysatoren unter höherem Druck sind vorteilhaft Kontaktmassen von hoher Wärmeleitfähigkeit zu verwenden. Es kann dadurch die sonst unter Umständen auftretende, störende heftige Spaltung von *Kohlenoxyd* unter Kohleabscheidung u. die hierdurch bedingte lokale Überhitzung vermieden werden. Um Kontaktmassen von hoher Wärmeleitfähigkeit zu erhalten, kann man beispielsweise dem etwa auf keramische Träger niedergeschlagenen Katalysator Stücke granulierten oder stäbchenförmigen Metalles, wie Kupfer u. dgl., beimischen, oder den Katalysator auf gut wärmeaufnehmendes u. -leitendes Metall aufbringen oder aber unmittelbar kompaktes, katalytisch wirkendes Metall in Form von Schnitzeln, Wolle, Drahtnetz u. dgl., die zweckmäßig vorher aktiviert werden, benutzen. Vorteilhaft wird gleichzeitig durch entsprechende Temperaturregelung im Reaktionsraum für eine gute Temperaturkonstanz gesorgt.

Kl. 12o. **Nr. 295203** vom 23/6. 1914. [8/11. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 293787; früheres Zus.-Pat. 295202; s. vorsteh. Ref.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten.* Es wurde gefunden, daß man von vornherein mit Sicherheit eine befriedigende Wirkung erzielt, wenn man metallische Kontaktmassen verwendet, die Kohlenstoff in chemisch gebundener oder gelöster Form enthalten. Es kommen in dieser Beziehung praktisch namentlich die Carbide der Metalle der Eisengruppe in Betracht, sowie auch die genannten Metalle in nur teilweise carburierter Form, wie man sie z. B. durch Behandlung von Eisen mit Kohlenwasserstoffen oder Kohlenoxyd in der Hitze leicht erhält; ferner kann man auch z. B. Gußeisen, kohlenstoffreichen Stahl u. dgl. in Form von Spänen, Schnitzeln usw. verwenden oder Carbide des Molybdäns, Wolframs und anderer geeigneter Metalle benutzen. Die Massen können noch durch Alkali u. dgl. aktiviert werden. Beispielsweise geht man von einem Gasgemisch aus, das neben Wasserstoff gleiche oder überragende Mengen Kohlenoxyd enthält, und behandelt dieses bei 300—400° unter einem Druck von 50—100 Atmosphären.

Kl. 12o. **Nr. 294799** vom 30/4. 1914. [23/10. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Arylamiden der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure.* Man erhält die Arylamide der β-Oxynaphthoesäure in fast quantitativer Ausbeute, wenn auf eine Mischung von *β-Oxynaphthoesäure* mit einem großen Überschuß eines aromatischen primären Amins ein Phosphorchlorid bei gemäßigter Temp. zur Einw. gebracht wird. Der Überschuß des Amins wird nach beendigter Rk. zurückgewonnen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *2,3-Oxynaphthoesäureanilid*, F. 243 bis 244°, und von *2,3-Oxynaphthoesäure-p-toluid*, F. 221—222°.

Kl. 12q. **Nr. 294824** vom 22/9. 1915. [23/10. 1916].

Gustav Weinberg, Berlin, *Verfahren zur Trennung des Glykokolls von anorga-*

nischen Verbindungen. Das aus Monochloressigsäure, Ammoniak u. der angewandten Monochloressigsäure annähernd äquivalenten Menge Ätznatron bei Ggw. von W. gebildete Lösungsgemisch von Glykokoll u. Chlornatrium wird nach dem Verjagen des Ammoniaks erhitzt und eingeengt, wobei sich das Chlornatrium allein zum größten Teil in der Hitze ausscheidet, worauf man nach der Entfernung des Chlornatriums die Mutterlauge abkühlen und das *Glykokoll* auskrystallisieren läßt.

Kl. 12q. Nr. 294825 vom 26/8. 1913. [9/11. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 293640; C. **1916**. II. 532.)

Deutsch-koloniale Gerb- & Farbstoff-Gesellschaft m. b. H., Karlsruhe, *Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus 1- oder 2-Aminonaphthalinmonosulfosäuren und Formaldehyd.* Es wurde gefunden, daß die nach dem Hauptpatent hergestellten Kondensationsprodukte beim Behandeln mit einem weiteren Molekül *Formaldehyd*, unter sonst gleichen Bedingungen, so daß also im ganzen auf 1 Mol. Sulfosäure 1 Mol. Formaldehyd zur Anwendung gelangt, sich in Verbb. umwandeln lassen, die ebenso wie die nach dem Verf. des Hauptpatents hergestellten bei Ggw. von SS. Leim aus seinen Lsgg. zu fällen vermögen u. Gerbstoffcharakter aufweisen.

Kl. 15k. Nr. 295186 vom 14/2. 1915. [8/11. 1916].
(Die Priorität der schweizerischen Anmeld. vom 10/2. 1915 ist beansprucht.)

Arnold Jeanneret, La Chaux-de-Fonds, Schweiz, *Verfahren zum Auftragen von Leuchtmassen auf Zifferblätter*, bei welchem die Zeichnung erst auf eine Übertragungsmasse u. von dieser auf das Zifferblatt übertragen wird. Der Druckstock, der die zu vervielfältigende Zeichnung trägt, wird mit Leuchtmasse, die mit Dammarlack und Lavendelöl gemischt ist, eingefärbt und auf mit Glycerin gewaschene Gelatine abgedruckt, worauf der Abdruck mit Weinsteinpulver eingestäubt und gegen das mit Zaponlack bestrichene Zifferblatt gepreßt wird.

Kl. 16. Nr. 295142 vom 31/12. 1915. [7/11. 1916].

Franz Winterfeld, Cöln-Mülheim, *Verfahren zur Herstellung eines gleichmäßig wirkenden, nicht stäubenden Düngemittels.* Es wird *Kalkstickstoff* mit Dolomitsand vermischt.

Kl. 22a. Nr. 295025 vom 20/11. 1914. [31/10. 1916].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines wasserunlöslichen Azofarbstoffs.* Man erhält durch Kupplung von diazotiertem 1-Aminoanthrachinon mit Acetessigester einen Farbstoff, der sich durch einen reinen gelben Farbton auszeichnet und sich infolge seiner Ausgiebigkeit, Wasser-, Öl- und Spritunlöslichkeit, sowie seiner vorzüglichen Lichtechtheit für die Lackfabrikation eignet.

Kl. 22a. Nr. 295051 vom 6/11. 1913. [3/11. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von gelben chromierbaren Monoazofarbstoffen.* Man gelangt zu gelben chromierbaren Monoazofarbstoffen, wenn man *Anthranilsäure* oder deren Kernsubstitutionsprodd. diazotiert und mit *1-Sulfoarylpyrazolonen* oder deren Derivaten, mit Ausnahme des 1,2′,3′-Dichlor-4′-sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolons, kuppelt. Die Farbstoffe zeichnen sich durch hervorragende Carbonisierechtheit und durch sehr gute Walkechtheit aus. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kombination von diazotierter *5-Chlor-2-aminobenzol-1-carbonsäure* mit *1,2′-Chlor-5′-sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon* und der Diazoverb. aus *Anthranilsäure* mit *1,4′-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon.*

Kl. 22b. Nr. 294830 vom 3/2. 1914. [23/10. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von fein verteilten, pigmentartigen Farbstoffen der N-Dihydro-1,2,2¹,1¹-anthrachinonazinreihe.* Es wurde gefunden, daß man nach dem Reduzieren mit Natriumhydrosulfit sofort, nachdem B. der blauen Küpe stattgefunden hat, aus der blauen Küpenlsg. durch Ansäuern ein völlig amorphes, fein verteiltes, freies Leuko-N-dihydro-1,2,2¹,1¹-anthrachinonazin fällen kann. Dieses Leuko-N-Dihydro-1,2,2¹,1¹-anthrachinonazin ist durch Filtrieren leicht abzuscheiden und wird nach der Oxydation in fein verteiltes pigmentartiges *N-Dihydro-1,2,2¹,1¹-anthrachinonazin* überführt.

Kl. 22d. Nr. 295104 vom 18/10. 1914. [4/11. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 293101; C. **1916.** II. 292.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß die Sulfo- und Carbonsäuren der N-äthylierten aromatischen Amine der Benzol-, Diphenyl- und Naphthalinreihe beim Erhitzen mit Benzidin, seinen Homologen oder Analogen und Schwefel klare, gelbe Farbstoffe liefern, die an Echtheit denjenigen des Verf. des Hauptpatents gleichkommen. Die Darst. der N-äthylierten Sulfosäuren geschieht entweder durch Sulfieren der äthylierten Amine oder durch Äthylieren der entsprechenden Sulfosäuren. Äthylaminobenzolsulfonat krystallisiert in sechsseitigen Prismen. Sowohl die Salze, wie die freie S. sind in W. sll. *N-äthylaminonaphthalinsulfosäure* besitzt gegenüber den Salzen eine schwere Löslichkeit; sie krystallisiert in farblosen Blättchen. Das N-diäthylaminobenzol-p-sulfosaure Natrium bildet farblose, rechtwinklige Blättchen; die Salze wie die freie S. sind sll. in W.

Kl. 22f. Nr. 295209 vom 11/3. 1914. [9/11. 1916].

Carl Ernst Sachse, Elberfeld, Rhld., *Verfahren zur Herstellung künstlichen Ockers aus Eisenbeizlaugen und Ton.* Es wird den Eisenbeizabfallaugen so viel Ton beigemengt, als es die erwartete Farbentönung verlangt. Die Mischung wird dann eingedampft und nunmehr unter Luftzutritt erhitzt, wodurch die S. abgeröstet wird.

Kl. 30a. Nr. 295124 vom 14/9. 1915. [7/11. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 275980.)

Wilhelm Bauermeister, Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung von Kontrastfüllern für die Zwecke der Röntgenphotographie.* Nach dem Hauptpat. werden Metalle oder deren Verbb. in fein gepulvertem Zustande mit Paraffin umhüllt, um eine gleichmäßige Verteilung im Magen- und Darmkanal zu ermöglichen. Durch Zusatz von Tragant oder von anderen Pflanzenschleimen oder Pektinstoffen wird die Mischung verbessert.

Kl. 31a. Nr. 294939 vom 15/9. 1914. [2/11. 1916].

Bradley Stoughton, New-York, V. S. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Schmelzen von Eisen in Kupolöfen mittels fester und flüssiger Brennstoffe*, dadurch gekennzeichnet, daß man getrennte Luftzuleitungen für die Verbrennung des festen und des fl. Brennstoffs verwendet, wobei die Luftzufuhr zum festen Brennstoff so geregelt wird, daß sie nur gerade genügt, um denselben in heller Rotglut zu erhalten, wogegen die Luftzufuhr für den fl. Brennstoff so geregelt wird, daß er vollständig verbrannt wird.

Kl. 32b. Nr. 295189 vom 7/5. 1914. [8/11. 1916].

(Die Priorität der amerik. Anm. vom 9/5. 1913 ist beansprucht.)

George A. Macbeth, Pittsburgh, Penns., *Verfahren zur Herstellung eines im*

durchfallenden Lichte weiß erscheinenden Glases unter Verwendung von aluminiu haltigen und fluorhaltigen Stoffen als Trübungsmittel, gekennzeichnet durch d gleichzeitige Anwendung geeigneter Mengen eines Chlorids und der aluminiur sowie der fluorhaltigen Stoffe in solchem Verhältnis, daß die Gewichtsmenge d Aluminiums größer, als diejenige des Fluors ist.

Kl. 38h. Nr. 295053 vom 16/6. 1914. [31/10. 1916].

Diedrich Peter Schröder, Hamburg, *Verfahren zum Konservieren und Wass dichtmachen von Holz*, darin bestehend, daß man das Holz mit alkal. Extrakt der Braunkohle mit oder ohne Zusatz von Wasserglas imprägniert, darauf das H mit SS. oder Oxydationsmitteln wie Chromsäure oder Superoxyden nachbehand und schließlich der Einw. überhitzter Luft aussetzt.

Kl. 40a. Nr. 295054 vom 29/7. 1914. [8/11. 1916].

New Metals-Process Company, Chicago, V. St. A., *Vorrichtung zum Red zieren von Erzen*, bei welcher eine Mischung von Erz und Brennstoff in ein Röhre, in deren unteren Teil Luft eingeblasen werden kann, vorgewärmt wi und welche die Mischung auf einen Ofen liefert, der aus einer verhältnismäß niedrigen Kammer mit einem Einlaß für zusätzlichen Brennstoff und Vorric tungen zum Entfernen von unverbrauchtem Brennstoff, des Metalls und d Gangart in fester Form und Vorrichtungen zum Einführen des brennbaren Gas in den Vorwärmer besteht, gekennzeichnet durch Röhren in der Reduzierkamm zum Einblasen von Luft in das Innere derselben in einem verhältnismäßig klein Abstand unterhalb des Gasauslasses.

Kl. 45f. Nr. 294949 vom 2/4. 1916. [2/11. 1916].

Oskar Oehm, Henneberg-Schwarzenberg, Post Neuwelt i. S., *Verfahren u Vorrichtung zur Gewinnung des Saftes bezw. Harzes aus Baumstümpfen*. Der i Frühjahr aus Baumstümpfen abfließende Saft wird durch einen am Stumpf a gebrachten Metallkranz aufgefangen.

Kl. 79c Nr. 295062 vom 23/1. 1915. [31/10. 1916].

Wilhelm Kraus, Charlottenburg, *Verfahren zur Wertsteigerung von Taba blättern*, darin bestehend, daß diese bei gewöhnlicher Temp. im luftverdünnt Raume mit einer gesättigten Lsg. von salpetersaurem Kalk in Trichloräthylen au gelaugt und nach möglichst vollkommener Entfernung der Extraktionsfl. von d anhaftenden Teilen des Lösungsmittels befreit werden.

Kl. 80b. Nr. 295013 vom 7/4. 1914. [30/10. 1916].

Theodor Gürtler, Kleinzschachwitz bei Dresden, *Verfahren zur Herstellu von ungebrannten Schamottewaren für bautechnische und ähnliche Zwecke*. Es werd gebrannter Ton, Kaolin oder sonstige tonerde- und kieselsäurehaltige Stoffe (od Abfälle von denselben) mit kalkhaltigen Bindemitteln versetzt und unter Damp druck erhärtet.

Kl 80b. Nr. 295064 vom 17/3. 1915. [3/11. 1916].

Leonhard Schade van Westrum, Grindelwald, Schweiz, *Verfahren zur He stellung wasserdichter Körper, wie Straßen, Wege, Brikette, Wände, Decken u. dg auf kaltem Wege mit Hilfe einer Mischung von Baumaterial und einer Emulsi von Bitumen*, dadurch gezeichnet, daß man die Emulsion von Bitumen dur Zusatz einer sehr geringen Menge, z. B. $^1/_2$—2%, von ungelöschtem Kalk aufhe

Schluß der Redaktion: den 27. November 1916

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band II. **Nr. 26.** **27. Dezember.**

Apparate.

Lambris, *Neue Präzisionsverfahren zur Herstellung genau dimensionierter Glasrohre usw.* Vf. bespricht das neue Verfahren von KÜPPERS (DRP. 292737). Das Verfahren wird auf Grund eigener Beobachtungen des Verfassers als vollkommen bezeichnet. Erst durch dieses Verf. wird die Glastechnik befähigt: 1. Glasrohre herzustellen, die bei dem verschiedenartigsten Quer- und Längsschnitt die exaktesten Abmessungen des Rohrinneren besitzen; solche Glasrohre sind infolge der genauen Dimensionierung inhaltlich vollkommen gleich u. übereinstimmend. 2. *Glasrohre* und *Meßgefäße* schon bei ihrer Herst. mit geeichten Skalen zu versehen. (Ztsch. f. angew. Ch. **29**. 382—83. 20/10. Chem.-techn. Inst. Techn. Hochschule. Aachen.) SCHÖNFELD.

Eine neue Pulverisiermühle. Beschreibung einer Mühle für Harze, Schellak, Hartpech, Bimsstein, Seifenpulver, Kaolin etc., die auch zur Herst. haltbarer MM. und als Polier- und Scheuertrommel, sowie zum Dörren geeignet ist. Fabrikantin: Hamburger Cramin-Werke, Neukölln. (Chem.-Ztg. **40**. 907. 25/10.) BLOCH.

George Stanley Walpole, *„Platten"-Formen von Ultrafiltrationsapparaten.* Abbildung und Beschreibung eines größeren und eines kleineren App., für Kollodiumfilter von 10″ bezw. 3″ Durchmesser. Das Wesentliche ist die Lagerung der Filter zwischen einer glatten, bezw. vertieften und einer mit Pyramidenmuster versehenen Metallplatte. Die Fl. wird am oberen oder unteren Ende der aufrecht stehenden Platte seitlich der Medianebene durch eine eingeschraubte Düse eingedrückt und fließt am anderen Ende durch einen median gelegenen Kanal aus. Der größere App. läßt sich für ein oder zwei Filter benutzen. Die Anwendung zur Dialyse wird besonders beschrieben. (Biochem. Journ. **10**. 254—62. Juni [4/5.] 1916. Abt. f. Biochemie u. Pharmakologie des Medical Research Committee.) SPIEGEL.

Farrington Daniels, *Ein adiabatisches Calorimeter.* Zur genauen Best. der spezifischen Wärme von Salzlsgg. u. organischen Fll. benutzt Vf. ein *adiabatisches Calorimeter*, das eine Verbesserung des Calorimeters von RICHARDS darstellt und sich durch genaues Arbeiten und einfache Handhabung auszeichnet. Im Durchschnitt kann der Temp.-Unterschied zwischen Mantel und Calorimeter auf weniger als 0,01° reduziert werden. Mittels einer Selenzelle läßt sich eine automatische Temp.-Einstellung ermöglichen: haben Mantel und Calorimeter dieselbe Temp., so fällt das zur Messung dienende Thermoelement einen von dem Spiegel des Galvanometers ausgehenden Lichtstrahl auf die Selenzelle fallen, wodurch ihr Widerstand verringert u. ein Relais geschlossen wird, das den Heizstrom ausschaltet; bei einer Temp.-Erhöhung entfernt sich der Lichtstrahl von der Selenzelle, das Relais wird geöffnet und der Heizstrom wieder eingeschaltet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1273—80. Aug. [29/4.] Worcester, Mass. Polytechn. Inst. Chem. Lab.) BUGGE.

F. C. Clapp, *Eine nicht spritzende Waschflasche.* Es ist eine zum Auswaschen bei quantitativen Arbeiten gebrauchte Flasche beschrieben, deren Einzelheiten aus dem Original zu ersehen sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38** 1502—3. August. St. Paul, Minnesota. Agricultural Expt. Station. Division of Soils.) STEINHORST.

Friedrich Ludwig, *Über Bau und Betrieb von Filterpressen.* Zusammenfassender Bericht. (Chem. Apparatur **3**. 117—18. 25/6. 127—30. 10/7.) BLOCH.

A. Ernst, *Wasserfiltration.* Besprechung der für die Wasserreinigung angewendeten Apparatur. (Chem. Apparatur **3**. 149—51. 25/8. 157—59. 10/9. 167—68. 25/9.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Edmund O. von Lippmann, *Über das Zeitalter der Alchemisten J. I. und I. Hollandus.* Die Lebenszeit der Alchemisten JOHANN ISAAK und ISAAK HOLLANDUS wird von neueren und älteren Historikern der Chemie in das 14. Jahrhundert, spätestens in die erste Hälfte des 15. Jahrhunderts verlegt. Nach einer Stelle in einem 1610 geschriebenen Lustspiel: „Der Alchemist" von BEN-JONSON, einem Zeitgenossen SHAKESPEARES, unterliegt es aber keinem Zweifel, daß JOHANN ISAAK HOLLANDUS erst 1610 oder gegen 1610 verstarb, und ISAAK HOLLANDUS 1610 noch lebte. (Chem.-Ztg. **40**. 605. 15/7.) BLOCH.

T. Silbermann, *Das Gesetz der Periodizität der Elemente und das natürliche periodische System.* Vf. will die Edelgase als die Muttersubstanzen aller Elemente ansehen, wozu allerdings zunächst unbewiesene Änderungen an den Atomgewichten vorgenommen werden müssen. So wird dem Ar das Atomgewicht 36,4 zugeschrieben u. die höhere Gasdichte durch eine Verunreinigung zu deuten gesucht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2219—22. 21/10. [14/8.] Halle a. S.) BYK.

F. C. Thompson, *Die Eigenschaften fester Lösungen von Metallen und von Verbindungen von Metallen miteinander.* Die durch mathematische Ableitungen unterstützten Erörterungen führen zu dem Ergebnisse, daß die bemerkenswerte Härte und hohe elektrische Widerstandsfähigkeit fester Lösungen von Metallen schließen lassen, daß sie durch krystallinische Spannungen im Gefüge verursacht werden. Dies wird mit der Theorie erklärt, daß durch den Vorgang der Krystallisation solcher Lsgg. die Atomvolumina der Bestandteile gleich groß werden, u. daß dadurch elastische Kräfte entstehen, die ihrerseits die Widerstandsfähigkeit gegen weitere Einww. von Kräften und damit die Härte der M. erhöhen. In gleicher Weise ist auch die Härte u. Sprödigkeit von Metallverbb. zu erklären. (Vgl. Vf., Journ. Chem. Soc. London **105**. 2342; C. **1915**. I. 128 u. Philos. Magazine [6] **31**. 357; C. **1916**. I. 1221.) (Chem. News **113**. 243—45. 26/5. [9/5.*].) RÜHLE.

Gervaise Le Bas, *Die Wirkung ungesättigter Bindungen auf das Molekularvolumen organischer Verbindungen.* (Vgl. Vf., Philos. Magazine [6] **27**. 976; C. **1914**. II. 679.) Vf. zeigt, daß bei aliphatischen oder Verbb. mit offener C-Kette einfache u. doppelte ungesättigte Bindungen nur sehr wenig Einfluß auf das Molekularvolumen beim Kp. ausüben. Bei Körpern mit Ringbindung besitzen die Extrawasserstoffe der hydroaromatischen Verbb. rein paraffinoiden Charakter, die anderen aromatischen Charakter (vgl. Vf., Chem. News **99**. 206; C. **1909** I. 1790). Die Erörterungen führen zu einer Bestätigung der früher (l. c.) aufgestellten Hypothese über den Zusammenhang zwischen der Struktur u. dem Molekularvolumen aromatischer Verbb. (Chem. News **113**. 253—55. 2/6.) RÜHLE.

Joel H. Hildebrand, *Löslichkeit.* Unter der Voraussetzung, daß das RAOULTsche Gesetz für ein Gemisch von zwei Fll. Gültigkeit hat, lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen: Die Löslichkeit eines Dampfes oder Gases, ausgedrückt durch ihren Molbruch in der Lsg., ist gegeben durch p/P, das Verhältnis des Partialdrucks des Gases zu seinem Sättigungsdruck. Der letzte kann durch Extrapolation über den kritischen Druck hinaus erhalten werden. Die Löslichkeit eines festen Körpers, als Molbruch dargestellt, ist durch das Verhältnis der Dampfdrucke der festen und fl. Form bei der betreffenden Temp. gegeben. Es kann aus der Schmelzwärme und dem F. berechnet werden und ist am kleinsten für Substanzen mit hohem F. und großer Schmelzwärme. Wird die Löslichkeit als Gewicht gel. Substanz in einer gegebenen Gewichtsmenge Lösungsmittel ausgedrückt, so ist sie unter sonst gleichen Verhältnissen am größten für gel. Substanzen von hohem Mol.-Gew. u. für Lösungsmittel von niedrigem Mol.-Gew. Wird sie definiert als Betrag gel. Substanz in einem gegebenen Vol. Lösungsmittel, so ist sie am größten für Lösungsmittel von niedrigem Mol.-Gew. u. hohem D. Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz können primär auf Ungleichheit von innerem Druck u. auf Polarität zurückgeführt werden. Diese Faktoren werden für eine Anzahl von Fll. erörtert. Nichtpolare Fll., die annähernd gleiche innere Drucke haben, gehorchen dem RAOULTschen Gesetz. Ein Unterschied im inneren Druck hat bei nichtpolaren Fll. eine positive Abweichung vom RAOULTschen Gesetz für beide Komponenten zur Folge, indem er die Löslichkeit verringert. Sehr große Unterschiede im inneren Druck sind notwendig für eine unvollständige Mischbarkeit der beiden Komponenten in der fl. Form. Eine polare und eine nichtpolare Fl. zeigen positive Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz mit gleichzeitiger Beeinflussung der Löslichkeiten; die meisten nicht vollkommen mischbaren Fll. gehören dieser Klasse an. Zwei polare Fll. können entweder positive oder negative Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz zeigen, u. zwar gewöhnlich positive in den Fällen, in denen ein beträchtlicher Unterschied in der Polarität besteht, u. negativer da, wo beide hochpolar sind. Die Wrkgg. auf die Löslichkeit entsprechen der Richtung dieser Abweichungen.

In Übereinstimmung mit den obenstehenden Darlegungen gehorchen z. B. folgende Fl.-Paare dem RAOULTschen Gesetz genau oder fast genau: *Bzl.* und *Kohlenstofftetrachlorid*, Bzl. und *Chlorbenzol*, Bzl. und *Chlf.*, Bzl. u. *Äthylenchlorid*, Chlorbenzol und *Toluol* (alle diese Fll. haben nahezu denselben inneren Druck). Eine geringe positive Abweichung geben *Äthyljodid* u. *Äthylacetat*, sowie *Bzl.* und *Tetrachlorid*, größere Abweichungen Bzl. und Schwefelkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid, Bzl. und Hexan, Bzl. und *Ä.*, Schwefelkohlenstoff und *Methylal.* Der Partialdruck von *Brom* in verd. Lsg. von CCl_4 ist mehr als zweimal so groß wie der aus dem RAOULTschen Gesetz berechnete Wert; andererseits gehorcht *Chlor* in CCl_4-Lsg. dem RAOULTschen Gesetz ziemlich genau. — Die aus einer Zusammenstellung der Löslichkeit verschiedener Gase (H_2, N_2, CO, O_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, NH_3) in Fll. (Hexan, Xylol, Äthylacetat, Toluol, Chlf., Bzl., Aceton, A., Nitrobenzol, Methylalkohol, Anilin, CS_2, H_2O) — ausgedrückt durch den Molbruch, $N \times 10^4$, für $p = 1$ — hervorgeht, nimmt die Löslichkeit in verschiedenen Fll. beim N_2, CO, CH_4, C_2H_6 u. C_2H_4 im wesentlichen in der gleichen Reihenfolge ab wie sie eine Tabelle der inneren Drucke zeigt. — Der hochpolare Charakter geschm. Salze hat die vollkommene Mischbarkeit aller Salze im fl. Zustand zur Folge. Die höchstpolaren Halogenide, Nitrate usw. von Alkalien und Metall. Erden sind z. B. im allgemeinen in polaren Lösungsmitteln sl. und zeigen negative Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz. Salze der edleren, weniger elektropositiven Metalle (z. B. $AgNO_3$) sind weniger polar u. weniger l. in polaren

Lösungsmitteln, selbst wenn der F. sehr hoch ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38 1452—73. Aug. [18/5.] Berkeley, Cal. Univ. Chem. Lab.) BUGGE.

Eugene C. Bingham, *Plastisches Fließen.* Die Fluidität einer Suspension ist eine lineare Funktion ihrer Konzentration. Sie erreicht bei einer bestimmten Konzentration den Wert Null. Für höhere Konzentrationen bedingt nicht mehr jede noch so kleine scherende Kraft, wie dies bei einer viscosen Fl. der Fall ist, eine dauernde Deformation, sondern nur eine solche, die einen bestimmten Betrag übersteigt. Doch ist auch hier für Kräfte oberhalb des kritischen Wertes ein Fließen möglich, das Vf. als plastisches im Gegensatz zu dem gewöhnlichen viscosen Fließen bezeichnet. Die Ausflußmenge in der Sekunde ist für eine Capillare durch die Formel gegeben: $v = K(P - f)$, wobei K eine Konstante, P den angewandten Druck und f den kritischen Minimaldruck, die „Reibung", bezeichnet. Setzt man $P - f$ an Stelle von P so gilt auch für das plastische Fließen das POISEUILLEsche Gesetz. Die Reibung ist eine lineare Funktion der Konzentration des suspendierten festen Körpers. Alkalien u. SS. üben einen starken Einfluß auf den Wert dieser Konstanten aus. Die Verss. wurden mit Suspensionen von *Ton* in W. angestellt. (Journ. Franklin Inst. **181**. 845—48. Juni. Washington. Bureau of Standards.) BYK.

J. Königsberger, *Bemerkung über die Umladung von Kanalstrahlen.* (Vgl. FRANCK und HERTZ, S. 867.) Nach FRANCK und HERTZ sprechen die Erfahrungen über Umladung von Kanalstrahlen dafür, daß chemische Kräfte bei der Ionisation durch positive Ionen eine Rolle spielen. Vf. kommt auf Grund eigener Verss. zu der entgegengesetzten Auffassung. (Physikal. Ztschr. **17**. 516—17. 15/10. [Septbr.] Freiburg i. B.) BYK.

William Brown, *Über die Herstellung von Kollodiumhäuten von unterschiedlicher Durchlässigkeit* (vgl. S. 1174). Aus einer Prüfung verschiedener, die Durchlässigkeit der Kollodiumhüte, die auf der Außen- oder Innenseite von Reagensgläsern hergestellt werden, beeinflussender Faktoren ergab sich als geeignetes Mittel zur Erzeugung eines regelmäßig zunehmenden Durchlässigkeitsgrades das Eintauchen der lufttrockenen Hütchen in A.-W.-Mischungen von zunehmendem A.-Gehalte. Man kann dann die Diffusionsfähigkeit irgendeiner Substanz durch Kollodium ausdrücken in der Stärke des A., der zur Vorbehandlung einer für die Substanz eben durchlässigen Haut erforderlich ist („Alkoholindex"). (Biochem. Journ. **9**. 591—617. Dezbr. [25/11.] 1915. London. Abt. f. Pflanzenphysiologie u. -pathologie des Imperial College of Science and Technology.) SPIEGEL.

Samuel Clement Bradford, *Adsorptionsschichtung in Gelen.* An anderer Stelle hat Vf. die Ansicht ausgesprochen, daß das LIESEGANGsche Phänomen auf schrittweise Adsorption des gelösten im Gel durch den wachsenden Nd. zurückzuführen sei; indem dadurch die angrenzende Schicht des Gels zunächst an gelöstem erschöpft wird, würde die reagierende Substanz weiter in das Gel diffundieren können, ehe sie eine frische Schicht des Nds. zu bilden beginnt. Beim Arbeiten mit gefärbten Substanzen, wie K_2CrO_4, im Gel ließ sich die fortschreitende Erschöpfung der Zone in der Nähe des Nds. beobachten. Die besten Bedingungen für Erzeugung der Schichtungen, deren Gestalt durch photographische Abbildungen für eine Reihe von Beispielen wiedergegeben wird, werden erörtert. (Biochem. Journ. **10**. 169—75. 2 Tafeln. Juni. [15/3.] 1916. Science Museum.) SPIEGEL.

E. B. Rosa und **G. W. Vinal**, *Der Volumeffekt beim Silbervoltameter.* Die Silberniederschläge in großen Voltametern sind merklich schwerer als in kleinen,

mit in Reihe geschalteten. Vff. führen diese Differenz auf Verunreinigungen Elektrolyten zurück. (Journ. Franklin. Inst. **182**. 106—7. Juli. Bureau of ndards.)
Byk.

Elliot Quincy Adams, *Beziehungen zwischen den Konstanten zweibasischer uren und amphoterer Elektrolyte.* Sind K_1 und K_2 die Konstanten der Rkk. $AH = H^+ + AH^-$ u. $HAH = HA^- + H^+$, worin A ein negatives Radikal [$K_1 = (H^+)(AH^-)/(HAH)$ usw.], so sind die wie üblich definierten *Ionisationsnstanten* K' und K'' für mehrbasische SS. mit K_1 und K_2 verbunden durch die ziehungen $K' = K_1 + K_2$ und $K'' < K_1K_2/(K_1 + K_2)$, und es ist $K'/K'' > 4$. h. die erste Ionisationskonstante ist im allgemeinen größer als das Vierfache zweiten; der Grenzwert 4 gilt für symmetrische SS., deren H-Atome weit voneander entfernt liegen u. deshalb unabhängig voneinander ionisierbar sind. Bei ibasischen SS. läßt sich in ähnlicher Weise zeigen, daß das Grenzverhältnis ischen aufeinander folgenden Konstanten 3 ist. K'/K'' beträgt z. B. (bei 25°) *Oxalsäure* 2000, $CH_2 \cdot (COOH)_2$ 800, $(CH_2)_2(COOH)_2$ 25, $(CH_2)_3(COOH)_2$ 16,2, $(H_2)_4(COOH)_2$ 12,9, $(CH_2)_5(COOH)_2$ 13,1 usw. *Phenolphthalein* und *Krystallviolett* gen für K'/K'' Werte, die dem Grenzwert sehr nahe kommen. Die sauren Ester nmetrischer zweibasischer SS. haben Konstanten, die annähernd halb so groß id wie die erste Konstante der SS., während die Summe der Konstanten der imeren Ester einer unsymmetrischen zweibasischen S. annähernd gleich der ersten nstante der S. ist. Dies wird an zahlreichen Beispielen im Original zahlenmäßig hgewiesen. Die Konstanten der *Aminoessigsäure* sind $K' = 3{,}7 \times 10^{-3}$ u. $K'' = 1{,}8 \times 10^{-10}$. Der Vergleich mit den Konstanten von Methylamin $K = 2{,}4 \times 10^{-11}$, N-Benzoylaminoessigsäure $K = 2{,}2 \times 10^{-4}$, Essigsäure $K = 1{,}8 \times 10^{-5}$, Cloressigsäure $K = 1{,}6 \times 10^{-3}$ usw. zeigt, daß Aminoessigsäure gleichzeitig eine ist, die stärker ist als Monochloressigsäure, und eine Base, die fast so stark ist Methylamin. Vergleicht man die entsprechenden Konstanten der *Aminobenzoeiren* mit denen der Benzoesäure, des Anilins und ihrer N-Acetylderivate, so ergibt sich, daß die m-S. etwas schwächer ist als die Monochloressigsäure, während o- u. p-SS. stärker sind; als Basen stehen alle drei zwischen m- u. p-Toluidin, zwar ist die o-S. zweimal so stark wie Anilin. Der stark negative Charakter NH_2-Gruppe kommt auch in anderen Fällen in der entgegengesetzten Wrkg. nachbarter NH_2-Gruppen zum Vorschein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1503 1510. Aug. [4/4.] Berkeley, Cal. Univ. Chem. Lab.)
Bugge.

P. Scherrer, *Das ideale Gas als bedingt periodisches System im Sinne der Quantentheorie.* Es ist für die Quantentheorie charakteristisch, daß sie zu einer z bestimmten Einteilung des Phasenraums u. damit zu einer genau festgelegten ropiedefinition führt. Vf. benutzt den Quantenansatz von Schwarzschild Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1916**. 548), der auf eine h-Hypothese auskommt, und findet so, daß dieselben Gesichtspunkte, die zum Verständnis spezifischen Wärme, der Serienspektren, des Stark- u. Zeemaneffekts führen, nglos auch die Berechnung der chemischen Konstanten des idealen Gases getatten. Damit der Quantenansatz für das ideale Gas möglich sei, muß das Gas ein bedingt periodisches System aufgefaßt werden. Für Hg berechnet Vf. die mische Konstante nach seinem Verf. zu 20,15 CGS.-Einheiten, während auf und des Nernstschen Wärmesatzes experimentell 18—19 CGS.-Einheiten hergefunden worden sind. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1916**. 154—59. 8/7. ttingen. Physikal. Inst. d. Univ.)
Byk.

Philip Blackman, *Ein einfaches Verfahren der Dampfdichtebestimmung. Teil XV.* len bis jetzt beschriebenen Ausführungsarten des App. (S. 713) wird die Länge

des Manometers von der Größe des Heizapp. begrenzt u. kann im ganzen nicht sehr groß sein. Es ist indes auch möglich, das Manometer nach außerhalb des Heizapp., als welcher in diesen Fällen ein großes Becherglas dienen kann, zu verlegen. Vf. beschreibt an Hand zweier Abbildungen zwei Ausführungsarten eines solchen App. Er unterscheidet sich von dem bisherigen App. im wesentlichen dadurch, daß die Capillare des Entwicklungsgefäßes bedeutend verlängert u. in geeigneter Weise gebogen ist, um über den Rand des Erhitzungsgefäßes hinwegzuführen. Der in der Capillare enthaltene Hg-Faden muß so lang sein, daß er mit seinem Anfange in das Erhitzungsgefäß hineinreicht, um die Dämpfe des zu untersuchenden Körpers vor Abkühlung zu schützen. Die Formel zur Berechnung der DD. aus den mit diesen App. erzielten Ergebnissen wird abgeleitet u. an einigen Beispielen die Brauchbarkeit des Verfs. gezeigt. (Vgl. nachf. Ref.) (Chem. News **113**. 241 bis 242. 26/5.) RÜHLE.

Philip Blackman, *Ein leichtes Verfahren zur Bestimmung von Dampfdichten.* (Vgl. vorst. Ref.) Verschiedene Längen (3 oder 4 m) von Glascapillaren, deren lichter Durchmesser so gleichmäßig wie möglich ist, werden zusammengeschmolzen und derart fünfmal um je 180° zurückgebogen, daß die Capillare eine in einer Fläche eng aneinander liegende Schlangenlinie bildet, deren beide offenen Enden nach derselben Seite gerichtet sind. Dann wird die Capillare ausgemessen, indem man einen Hg-Faden von möglichst genau 10 mm Länge mit Hilfe einer Pumpe vortreibt, und die sich aneinander setzenden Längen des Hg-Fadens jedesmal mit einem Teilstrich auf der Capillare bezeichnet. Dann füllt man, während das eine Ende der Capillare vorübergehend geschlossen wird, in das andere je einen kleinen Faden (4—10 mm) Hg, dann die zu untersuchende Fl. und wieder Hg und schließt dann das Ende fest zu (mit Kitt oder durch Zuschmelzen). Dann verdampft man die Fl., wobei der innere Hg-Faden vorgetrieben wird, bis er eine Ruhelage einnimmt; der vom Dampf eingenommene Raumteil wird dann an der Einteilung der Capillare abgelesen. Die DD. (d) ist dann

$$d = \frac{31068\, s\, l\,(273 + t_2)}{p^L};$$

darin bedeutet l die Länge des Fadens der Fl., s deren D., p den Atmosphärendruck und L das Dampfvolumen in Graden der Capillare. Die Formel setzt voraus, daß sich die beiden Hg-Fäden u. der Fl.-Faden mit Ausschluß von Luft berühren, anderenfalls ist eine Korrektur anzubringen, wie eine solche bei höheren Tempp. auch für die Spannung des Hg-Dampfes erforderlich ist. Eine große Genauigkeit ist von diesem Verf. nicht zu erwarten. (Vgl. Vf., Journ. of Physical. Chem. **13**. 606 u. Chem. News **101**. 121; C. **1910**. I. 407 u. 1329.) (Chem. News **113**. 301 bis 302. 30/6.) RÜHLE.

W. Voigt, *Über merkwürdige Polarisationserscheinungen, die an anisotropen Flüssigkeiten beobachtet sind.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **17**. 76; C. **1916**. I. 1215.) Die sogen. Quadrantenfärbung, die an Tropfen von p-Azoxyphenetol entdeckt und später bei vielen Substanzen auch an planparallelen Schichten gefunden worden ist, läßt sich aus dem Zusammenwirken von Aktivität und Dichroismus erklären. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1916**. 27—37. Februar. Göttingen.) BYK.

P. Debye, *Die Feinstruktur wasserstoffähnlicher Spektren.* Vf. entwickelt eine geschlossene Formel für die Serienfrequenzen unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Elektronenmasse. Diese ergibt quantitativ richtige Resultate bzgl. des Abstandes der H_α-Komponenten und damit zugleich eine Berechnung beobach

ter Linienabstände in den Röntgenserien. (Physikal. Ztschr. **17**. 512—16. 15/10. 9.] Göttingen. Physikal. Inst. d. Univ.) Byk.

P. Debye und **P. Scherrer**, *Interferenzen an regellos orientierten Teilchen Röntgenlicht. I.* (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1916**. 1—15. — C. **1916**. 542.) Byk.

P. Debye und **P. Scherrer**, *Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im öntgenbild. II.* (Vgl. vorst. Ref. u. S. 542.) Die Betrachtungen lassen sich von gellos orientierten Krystallen auch auf regellos orientierte Moleküle ausdehnen. eobachtungen über Interferenzen wurden für *Bzl.*, *Hexan*, *Methylalkohol*, *Äthylkohol*, *W.* angestellt. Beim Bzl. lassen die Interferenzen das Benzolsechseck kennen. Beim W. machen sich Doppelmoleküle bemerklich. (Nachr. K. Ges. iss. Göttingen **1916**. 16—26. 16/12. 1915. Göttingen. Physikal. Inst., Theoret. bteilung.) Byk.

Richard Swinne, *Zum Ursprung der γ-Strahlenspektren und Röntgenstrahlenrien.* Vt. faßt die γ-Strahlen als eine Art charakteristischer Röntgenstrahlung uf. Er wendet die Quantentheorie auf sie an u. berechnet so Werte von Schwingungszahlen, die den vorliegenden Versuchsdaten vielfach entsprechen. (Physikal. schr. **17**. 481—88. 15/10. [27/8.] Bad Rappenau [Baden].) Byk.

Anorganische Chemie.

James Kendall, *Die spezifische Leitfähigkeit von reinem Wasser, das sich im leichgewicht mit dem Kohlendioxyd der Atmosphäre befindet.* Zur Berechnung der pezifischen *Leitfähigkeit* von reinem, im Gleichgewicht mit atmosphärischem *ohlendioxyd* befindlichen *Wasser* ist die Ermittlung der Ionisationskonstanten der ohlensäure, die Beweglichkeit des HCO_3-Ions, des CO_2-Gehalts der Luft, und der öslichkeit des CO_2 in W. unter atmosphärischen Verhältnissen nötig. Für die nisationskonstante der Kohlensäure bei 0, 18 u. 25° wurden die Werte $k = 2{,}24$, 12 und $3{,}50 \times 10^7$ erhalten. Die Geschwindigkeit des HCO_3-Ions beträgt bei 18° ,1; bei 12,5° 35; bei 0° 25. Für den CO_2-Gehalt der Luft ergab sich aus Messungen an verschiedenen Orten der Erde ein Durchschnittswert von 3,53 Vol.-eilen auf 10000; die Abweichungen können sich auf $\pm$ 10% belaufen. Die spefische Leitfähigkeit einer CO_2-Lsg. ist bei jeder Temp. proportional der Quadratwurzel des Partialdrucks des CO_2, unter dem es steht. Die für die spezifische eitfähigkeit von reinem W. in Verb. mit Luft nach den oben gemachten Angaben haltenen Werte sind, für jede Temp. betrachtet, praktisch identisch mit den rekt gemessenen Leitfähigkeitszahlen. Sorgfältig gereinigtes Leitfähigkeitswasser steht allem Anschein nach aus einer gesättigten Lsg. von CO_2 unter dem Partialdruck des CO_2 in der Atmosphäre; es enthält keine anderen Verunreinigungen nennenswerten Mengen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1480—97. Aug. 20/5. ew York City. Columbia Univ. Nichols Lab. of Inorgan. Chemistry.) Bugge.

E. Oliveri-Mandalà, *Katalyse der Stickstoffwasserstoffsäure. I.* Bisher ist nur kannt, daß sich verd. Lsgg. von Stickstoffwasserstoffsäure in Berührung mit atinschwarz langsam unter B. von NH_3 zers. Vf. hat eine systematische Unters. eser Erscheinung unternommen. Die quantitative Unters. ergab, daß die Katase nach der Gleichung $3N_3H = 4N_2 + NH_3$ verläuft. Vf. nimmt an, daß die ickstoffwasserstoffsäure primär in Stickstoff und unbeständige Iminogruppen:

$3N_3H = 3NH + 3N_2$, zerfällt, und daß letztere NH_3 u. Stickstoff ergeben. Die Rk. verläuft wie bei den meisten katalytischen Umsetzungen monomolekular. Es zeigte sich weiter, daß die katalytische Zers. durch von dem Platin okkludierte Gase beschleunigt wird. Es wurde nachgewiesen, daß verschiedene Gase eine spezifische Wirkung ausüben. Wasserstoff beeinflußt die Zersetzungsgeschwindigkeit dreimal so stark als Sauerstoff. Während Platinschwamm, Platinschwarz und platiniertes Platinblech die Lsgg. der Stickstoffwasserstoffsäure mehr oder weniger schnell zers., zeigt kolloidales Platin nur geringe Wirksamkeit. Dies ist auf eine Vergiftung des Platins durch die Stickstoffwasserstoffsäure zurückzuführen. Auch das Na-Salz der Stickstoffwasserstoffsäure zeigt die gleiche Giftwirkung. (Gazz. chim. ital. **46**. II. 137—59. 20/9. [31/5.].) POSNER.

D. Balarew, *Über die Hydratisierungsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure.* (II. Mitteilung.) (Forts. von Ztschr. f. anorg. Ch. **72**. 85; C. **1911**. II. 1416; vgl. ferner Z. f. anorg. Ch. **68**. 266; **71**. 70; C. **1910**. II. 1440; **1911**. II. 186). Das scheinbare Mol.-Gew. von Orthophosphorsäure in Eisessig ändert sich mit der Zeit, das in konz. H_2SO_4 nicht. Extrapoliert man das *Molekulargewicht von Ortho-* und *Pyrophosphorsäure* nach den Verss. von GIRAN (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1393; C. **1908**. II. 485) auf unendliche Verdünnung, so besitzen diese SS. auch in Eg. einfaches Mol.-Gew. Bei der Unters. der *Hydratisierung von Metaphosphorsäure in Essig* (10—60% W. und 80—30% Eg.) wurde nach dem Lösen stets mehr oder weniger Pyro-, sowie Meta- und Orthosäure konstatiert; die Pyrosäure verschwindet viel später als die Metasäure. Bei Unters. der *Hydratisierung von Metaphosphorsäure in Schwefelsäure* (0—8% W. und 92—82% H_3SO_4) konnte gleich nach Herst. der Lsg. nur Orthosäure nachgewiesen werden; Metasäure war abwesend; die Monometaphosphorsäure besitzt eine große Hydratisierungsgeschwindigkeit. Metaphosphorsäure, die aus Orthosäure durch kurzes Erhitzen dargestellt war, verhält sich ebenso wie solche, die lange auf Rotglut erhitzt wurde. — Auch die *Hydratisierung von Metaphosphorsäure in konz. HNO_3* (1,49). bezw. *HCl* (1,19) verläuft so rasch, daß gleich nach der Auflösung Metasäure nicht mehr nachweisbar war. In konz. HNO_3 wurde anfangs nur Pyrosäure beobachtet, Orthosäure erst nach einigen Stunden; nach einigen Tagen war der Übergang vollständig.

Bei der *Auflösung* von sublimiertem *Phosphorpentoxyd, P_2O_5, in Wasser* unter Eiskühlung erhält man, wie Vf. früher (Ztschr. f. anorg. Ch. **69**. 215; C. **1911**. I. 375) analytisch feststellte und jetzt auch acidimetrisch bestätigt, eine Lsg. von Metaphosphorsäure; die Lsg. hydratisiert sich mit der Zeit völlig zu Orthosäure unter B. von Pyrosäure als Zwischenprod. Neue Unterss. über die *Hydratisierung von Metaphosphorsäure, hergestellt durch Erhitzen von Orthosäure*, zeigen, daß sowohl die Endprodd. als auch die Geschwindigkeit der Hydratisierung in W. von der Temp. und der Dauer der Entwässerung der Orthosäure abhängen. Die lange auf Rotglut erhitzte Metasäure hydratisiert sich unter B. von Pyrosäure als Zwischenprod.; die Pyrosäure verschwindet auch hier später als die Metasäure. Ob Pyrosäure als Zwischenprod. entsteht, hängt von der Art der vorhandenen Metasäuren ab. — Zum Schluß gibt Vf. eine zusammenfassende Diskussion der bisherigen eigenen und fremden Unterss. über Hydratisierung der Metaphosphorsäure. Danach ist diese kein einfacher Vorgang, sondern es bilden sich in der Lsg. Gleichgewichte zwischen Orthosäure, sowie ganzen und gespaltenen Moll. der Metasäure. (Ztschr. f. anorg. Ch. **96**. 99—107. 27/6. [22/3.] Rustschuk, Bulgarien. Chem. Lab. des Staatsgymnasiums.) GROSCHUFF.

D. Balarew, *Über das Molekulargewicht der Ortho-, bezw. Pyrophosphorsäure.* (Vgl. vorsteh. Ref.; ferner Ztschr. f. anorg. Ch. **67**. 234; **88**. 133; C. **1910**. II. 365;

1914. II. 1221.) Während die Orthophosphorsäure in Eg., bezw. in konz. H_2SO_4 einfache Moll. besitzt, scheinen rein chemische Beziehungen dafür zu sprechen, daß die Moll. der reinen H_3PO_4 nicht einfach sind. Beim Trocknen einer wss. Phosphorsäurelsg. im Vakuum über P_2O_5 oder H_2SO_4 bildet sich allmählich Pyrophosphorsäure, während beim Auflösen von H_3PO_4 in konz. H_2SO_4 sich nicht Pyrophosphorsäure bildet. — *Molekulargewicht von Orthophosphorsäureäthylester*, $(C_2H_5)_3PO_4$, bei 20° und 758 mm (nach der Methode von V. MEYER) 202,8 (berechnet 182); von *Orthophosphorsäuremethylester*, $(CH_3)_3PO_4$, bei 21° und 758 mm 109,6; bei 21° und 760,5 mm 109,3 (berechnet 130). — Auch das *Molekulargewicht der Pyrophosphorsäure* ist in Eg. (nach GIRAN) und in W. bei $H_4P_2O_7$, hergestellt aus $Pb_2P_2O_7$ mit H_2S (vgl. HOLT und MEYER, Journ. Chem. Soc. London **99**. 390; C. **1911**. I. 1274) einfach. Gleiches gilt nach der Literatur für die Ester und das Chlorid der Pyrosäure. (Ztschr. f. anorg. Ch. **97**. 139—43. 21/9. [6/6.] Rustschuk, Bulgarien. Chem. Lab. des Staatsgymnasiums.) GROSCHUFF.

D. Balarew, *Über die acidimetrische Bestimmung von Orthophosphorsäure.* Nach Verss. des Vf. gibt die Titration des dritten H-Ions in Orthophosphorsäure nach den Methoden von WAGENAAR (Pharmaceutisch Weekblad **48**. 845; C. **1911**. II. 721), bezw. GLASER („Indicatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie", Wiesbaden 1901, S. 91) unsichere Resultate. Besser ist die Best. bei Ggw. von $AgNO_3$; man fällt mit $AgNO_3$-Lsg. (die gegen Lacmoid neutral sein muß), fügt so viel CO_2-freies W. zu, daß über dem gefällten Ag_3PO_4 eine hohe Schicht Fl. sich befindet, und titriert mit Lacmoid. (Ztschr. f. anorg. Ch. **97**. 143—46. 21/9. [6/6.] Rustschuk, Chem. Lab. des Staatsgymnasiums.) GROSCHUFF.

D. Balarew, *Über die Entwässerung des Dinatriumphosphats.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **88**. 133; C. **1914**. II. 1221.) Eine neue Unters. der *Umwandlung von Dinatriumphosphat*, Na_2HPO_4, *in Natriumpyrophosphat*, $Na_4P_2O_7$, im geschlossenen Rohr unter Zusatz von W. ergab, daß die Umwandlung von der Wasserdampfspannung abhängig ist. Bei 5,82 Atmosphären Wasserdampfdruck liegt die Umwandlung bei ca. 297° (statt 250°). — Das Dinatriumphosphat wird allmählich auch beim Erhitzen mit $SOCl_2$ auf dem Wasserbade in $Na_4P_2O_7$ übergeführt. — Die Entwässerung von *Dikaliumphosphat*, K_2HPO_4, hängt schon unterhalb 100° merklich vom Wasserdampfdruck ab. (Ztschr. f. anorg. Ch. **97**. 147—48. 21/9. [6/6.] Rustschuk. Chem. Lab. des Staatsgymnasiums.) GROSCHUFF.

D. Balarew, *Über die Farbe des $Mg_2P_2O_7$, erhalten durch die Calcinierung von $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.* Vf. diskutiert die in der Literatur enthaltenen Bemerkungen und teilt eigene Beobachtungen mit. *Calciniertes Magnesiumpyrophosphat* ist stets weiß, wenn beim *Erhitzen von Magnesiumammoniumphosphat*, sowie von *Magnesiumphosphat*, $MgHPO_4 \cdot 7^1/_2H_2O$, genügend W. zur B. einer Wasserdampfatmosphäre im Tiegel vorhanden ist. Weißes, bezw. dunkelgrau bis schwarz gefärbtes $Mg_2P_2O_7$ haben das gleiche Gewicht. Neben dem Hauptzerfall finden bei der Calcinierung noch andere sekundäre Rkk. statt. So bilden sich neben NH_3 auch Stickoxyde. Bei B. von gefärbtem $Mg_2P_2O_7$ beobachtet man eine Feuererscheinung; Färbung und Feuererscheinung bleiben auch bei Ggw. organischer Stoffe aus, wenn man den Nd. feucht glüht. Porzellan- und Platintiegel werden bei der Calcinierung angegriffen; gefärbtes $Mg_2P_2O_7$ klebt am Platintiegel an. Gefärbtes $Mg_2P_2O_7$ löst sich schwerer in h. verd. HNO_3 als das lockere; dabei bleiben Spuren schwarzer, bezw. weißer swl. Kryställchen zurück. Bei einmaliger Fällung von H_3PO_4 mit $MgCl_2$- oder $MgSO_4$-haltiger Magnesiamischung und Wägung als $Mg_2P_2O_7$ erhält man höhere Resultate als bei doppelter; die Resultate bei doppelter Fällung mit

$MgSO_4$-haltiger Magnesiamischung stimmen mit den bei einmaliger Fällung mit $MgCl_2$-haltiger überein; bei einmaliger Fällung mit $MgSO_4$-haltiger Magnesiamischung sind die Resultate schwankend (infolge Adsorption von $MgSO_4$), in den anderen Fällen fast konstant.

Die Bleichung von gefärbtem $Mg_2P_2O_7$. Die Bleichung mit HNO_3 erfolgt schneller als mit HCl. Gewichtverluste finden bei HNO_3 leichter als bei HCl statt, lassen sich aber bei vorsichtigem Arbeiten in beiden Fällen (wenigstens wenn der calcinierte Nd. durch Fällen von H_3PO_4 erhalten war) vermeiden. Durch Glühen allein läßt sich ebenfalls ein Bleichen erzielen; bei sehr langsamem, starkem Erhitzen vermindert sich das Gewicht. Am besten ist die Bleichung mit W. unter Zusatz von NH_4NO_3. (Ztschr. f. anorg. Ch. **97**. 149—60. 21/9. [6/6.] Rustschuk. Chem. Lab. des Staatsgymnasiums.) GROSCHUFF.

Max Trautz, *Phosphorzerfall und Knallgaskette im Lichte der neuen Theorie der Gasreaktionen und eine Deutung der genäherten Additivität von C_v—$^3/_2$ R bei Gasen.* (Vgl. S. 296 und 711.) 1. *Der Phosphorzerfall.* Aus der Arbeit von STOCK, GIBSON und STAMM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3527; C. **1913**. I. 217) ergibt sich ebenfalls eine Bestätigung der Anschauungen des Vf. — 2. *Die Knallgaskette.* Aus den heute als richtig angenommenen Best. des Wasserdampfzerfalls folgt ein unwahrscheinlich hoher Wert des Molekulardurchmessers von H_2O_2. Vf. nimmt deshalb an, daß der Zerfall des Wasserdampfes etwas zu klein gefunden worden ist, was angesichts der Schwierigkeiten der Messung bei so hohen Tempp. im Bereich der Möglichkeit liegt. Dagegen entspricht die heute als richtig angenommene EMK. der Knallgaskette 1,23 Volt der Theorie des Vf.

3. Theoretische Erwägungen. *Deutung der Additivität von C_v—$^3/_2$ R.* Vf. diskutiert den Fall, daß die Additivität von C_v—$^3/_2$ R für die genau gemessenen spezifischen Wärmen nach Abzug der Fehlerquellen nur genähert gilt, und kommt zu dem Schluß, daß bei der neuen Berechnungsweise bis auf geringe Unterschiede die gleichen Zahlen wie bei der für strenge Additivität gültigen Berechnung erhalten werden. Die vom Vf. früher (Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 784; C. **1913**. II. 2024; Physikal. Ztschr. **14**. 1176; C. **1914**. I. 329) gegebene thermodynamische Isomerisationshypothese läßt sich zur Deutung der Additivität heranziehen. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **97**. 113—26. 21/9. [23/6.] Heidelberg. Physik.-Chem. Abteil. des Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

Max Trautz und **Claus Friedrich Hinck**, *Das Zerfallsgleichgewicht $2\,NO + Cl_2 = 2\,NOCl$.* II. *Ersetzung der chemischen Konstanten durch Integrationskonstanten, berechnet nach der Molekülgröße.* (Forts. von Ztschr. f. anorg. Ch. **93**. 177; C. **1916**. I. 241; TRAUTZ, S. 711; TRAUTZ und WACHENHEIM, folg. Ref.). Nach BRINER und PYLKOFF (Journ. de chim. physique **10**. 640; C. **1913**. I. 995) ist die Integrationskonstante des *$NOCl$-Zerfalls* 4,9, und die Wärmetönung 28800 cal., während die neue Molekulartheorie von TRAUTZ —1 bis +1, bezw. rund 18000 cal. fordert. Messungen von HINK u. TRAUTZ gaben unterhalb von $T = 571$ die von Theorie geforderten Werte. Vff. teilen deshalb auch die übrigen bisher wegen Unsicherheit zurückgestellten Messungen vollständig mit. Für das *Nitrosylgleichgewicht* ergibt sich aus den Messungen unterhalb $T = 551$ die Gleichung:

$$\log K = -\frac{3680}{T} + 1{,}5 \log T \text{ statt } \log K = -\frac{6325}{T} + 1{,}5 \log T + 4{,}9$$

(aus den Messungen von HINK zwischen $T = 571$ und 593 und den von BRINER und PYLKOFF.) (Ztschr. f. anorg. Ch. **97**. 127—38. 21/9. [23/6.] Heidelberg. Physik. chem. Abt. des Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

Max Trautz und Lili Wachenheim, *Das Zerfallsgleichgewicht von Nitrosylchlorid* $2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$. (Vgl. Trautz und Hinck, vorsteh. Ref.) Vff. haben das *Nitrosylgleichgewicht* zwischen $T = 450$ und 750 bei verschiedenen Konzentrationen, die *NOCl-Bildungsgeschwindigkeit* bei $T = 273$, 290 und 434 und verschiedenen Konzentrationen und die *NOCl-Bildungswärme* bei $T = 290$ von neuem gemessen und bestätigen die Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen von Trautz und Hinck und der Geschwindigkeitsmessungen von Hinck, während die calorimetrischen Beststt. der NOCl-Bildungswärme von Briner und Pylkoff sich als unrichtig erwiesen. Die früher gefundene Übereinstimmung der Wärmetönung mit der von Briner und Pylkoff gefundenen (28800 cal) war ein Zufall. Somit bewährt sich die Additivität von $C_v - {}^3/_2 R$ (falls man von noch unaufgeklärten Störungen bei $T = 600$ absehen darf) im ganzen Intervall von $T = 450$ bis 750 für $Q_0 = 16800$ cal. Die Forderung der neuen Theorie der Gasrkk., daß, falls praktisch nur NOCl sich zum Gleichgewicht bildet, zwischen $T = 450$ und 750, $Q_0 = 16800$ cal und $i = 0$ sein muß, wird durch die neuen Messungen der Wärmetönung genau bestätigt. (Ztschr. f. anorg. Ch. **97**. 241—84. 12/10. [24/7.] Heidelberg. Physik.-chem. Abt. des chem. Univ.-Lab.) Groschuff.

Frank Powis, *Die Koagulation des kolloidalen Arsentrisulfids durch Elektrolyte und ihre Beziehung zur Potentialdifferenz an der Oberfläche der Teilchen.* Bei der Koagulation des kolloidalen *Arsentrisulfids* durch $BaCl_2$ gibt es keine scharf bestimmte $BaCl_2$-Konzentration, bei welcher Koagulation eintritt, unterhalb welcher sie aber ausbleibt. Immerhin sind die Grenzen ziemlich eng, nämlich unterhalb 0,8 u. oberhalb 0,3 Millimol per l. Die Existenz von Teilchen sehr verschiedener Größe ist wahrscheinlich die Ursache, daß die Koagulationskonzentration nicht scharf bestimmt ist. Das Schütteln der Mischung hat nur wenig Einfluß auf die Koagulation, wenn die Konzentration des Elektrolyten nicht der nahe kommt, bei welcher sofortige Trübung eintritt. Die Konzentration von KCl, $BaCl_2$, $AlCl_3$ und $Th(NO_3)_4$, die gleiche Koagulationswrkg. haben, bilden keine geometrische Reihe. Bei der Koagulationskonzentration wird die Potentialdifferenz nicht Null, sondern hat noch einen verhältnismäßig hohen Wert (Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 186; C. **1915**. I. 1295). Das Verhalten gegen $BaCl_2$, $AlCl_3$ und $Th(NO_3)_4$ bestätigt die Existenz einer kritischen Potentialdifferenz, die die Beständigkeit oder Unbeständigkeit einer kolloidalen Lsg. bestimmt; die Abweichung beim KCl scheint auf einer aussalzenden Wrkg. zu beruhen, womit vielleicht die Tatsache zusammenhängt, daß durch Salze mit einwertigem Ion koagulierte, negative Kolloide beim Auswaschen des Elektrolyts verhältnismäßig leicht wieder in die kolloidale Form übergehen. Es ist sehr wohl möglich, daß As_2S_3 durch $Th(NO_3)_4$ ohne Koagulation in ein positives Kolloid (Journ. Chem. Soc. London **107**. 818; C. **1915**. II. 649) verwandelt werden kann. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 734—44. August. [23/6.] Leeds. Univ.) Franz.

A. Sommerfeld, *Zur Theorie des Zeemaneffekts der Wasserstofflinien mit einem Anhang über den Starkeffekt.* (Vgl. Ann. d. Physik [4] **51**. 1) Vf. hat in der früheren Arbeit die Keplerschen Ellipsen, die ein Elektron um einen Wasserstoffkern herum beschreibt, nicht nur ihrer Größe u. Gestalt nach, sondern auch ihrer räumlichen Lage nach quantenmäßig beschränkt. Auf Grund dieses Richtungseffekts läßt sich nicht nur die qualitative Möglichkeit der scharfen Polarisation der Zeemankomponenten verstehen, sondern man gelangt auch zu gewissen quantitativen Analogien mit dem n. Zeemaneffekt, allerdings nicht zu einer vollen Identität. Dies wird im folgenden näher ausgeführt. (Physikal. Ztschr. **17**. 491—507. 15/10. [7/9.].) Byk.

Otto Ruff und **Ernst Jellinek**, *Arbeiten im Gebiet hoher Temperaturen. X. Aluminium und Kohlenstoff.* (IX. vgl. Ruff und Lauschke, S. 968.) Reines *Aluminiumcarbid* aus seinen Komponenten zu gewinnen, ist nur möglich, wenn das verwendete Al und der Kohlenstoff völlig rein sind, und die H_2-Atmosphäre, in der gearbeitet werden muß, völlig frei von N_2 ist (festes Aluminiumcarbid absorbiert bei hohen Tempp. leicht N_2). Unter Atmosphärendruck zerfällt das feste Carbid nahe bei 2200° unter B. von Dampf in fl. graphitgesättigtes Al u. Graphit. Selbst bei mehrmaligem Erhitzen eines Al-C-Gemisches auf 1900—2000° erhält man kein Aluminiumcarbid, Al_4C_3, welches reines (d. h. H_2-freies Methan) entwickelt. Die H_2-Entw. (ca. 7,7% H_2) ist vielleicht auf die Ggw. eines C-ärmeren Aluminiumcarbids zurückzuführen; die Ursache kann aber auch die Ggw. von Al in dem Carbid sein. Ausgelesene Carbidkrystalle entwickeln H_2-freies Methan. Ein graugefärbtes Prod. der Zus. Al_3C_2, in welchem mit dem Auge Al nicht mehr nachzuweisen ist, erhält man durch einfaches Erhitzen der berechneten Mengen der Komponenten. — Aluminiumcarbiddampf ist bei höheren Drucken und Tempp. C-reicher als bei niederen. Bei 1 Atmosphäre und ca. 2270° enthält der Dampf 13,3—14,1% C (= ca. 55% Al_4C_3, falls ein anderes Carbid nicht vorhanden ist). (Ztschr. f. anorg. Ch. **97**. 312—36. 12/10. [2/8.] Breslau und Danzig. Anorg.-Chem. Inst. der Technischen Hochschulen.) Groschuff.

Take Sone und **Torajiro Ishiwara**, *Über magnetisches Chromoxyd.* Zu seiner Darst. wurde Chromylchlorid, CrO_2Cl_2, in einer Retorte erhitzt, an deren Hals eine etwa 1 m lange Röhre aus Hartglas angeschmolzen war, die selbst in ihrer ganzen Länge auf etwa 400° erhitzt wurde. Die Dämpfe des Chromylchlorids schlugen sich im Innern der Röhre nieder und bildeten dort graue und schwarze Beschläge, die je für sich auf magnetische Eigenschaften nach dem magnetometrischen Verf. untersucht wurden. (The Science Reports of the Tohoku Imperial University Japan **3**. No. 6; Chem. News **113**. 305—6. 30/6.) Rühle.

Jaroslav Milbauer, *Über die Wirkung des Sauerstoffs auf Metalloxyde bei erhöhtem Drucke und erhöhter Temperatur.* (Vgl. Chem.-Ztg. **37**. 97; **C. 1913. I.** 888.) Die reinen Oxyde wurden in einem früher beschriebenen Reaktionsrohr bei 12 Atm. Druck mit Sauerstoff während 1 Stde. auf 480° erhitzt. Die Oxyde zeigten folgende Veränderungen: *Li-Oxyd* enthielt kein Superoxyd und war schwach gelb.

	Ursprüngliche Farbe	Farbe nach Oxydation	Analyse des Prod.
$Ag_2O : Cr(OH)_3$ . .	grünlichbraun	rötlichbraun	100 % Ag_2CrO_4
$BeCO_3 : Cr(OH)_3$ . .	blaßgrün	gelb	8,5 „ $BeCrO_4$
$Mg(OH)_2 : Cr(OH)_3$.	grau (Stich ins Grüne)	desgl.	82,7 „ $MgCrO_4$
$CaCO_3 : Cr(OH)_3$ . .	desgl.	gelblichgrün	56,9 „ $CaCrO_4$
$Zn(OH)_2 : Cr(OH)_3$.	„	bräunlichgrün	72,0 „ $ZnCrO_4$
$SrCO_3 : Cr(OH)_3$ . .	„	desgl.	63,0 „ $SrCrO_4$
$Cd(OH)_2 : Cr(OH)_3$.	blaßgrün	gelb	66,9 „ $CdCrO_4$
$BaCO_3 : Cr(OH)_3$ . .	„	bräunlichgelb	52,8 „ $BaCrO_4$
$Zr(OH)_4 : Cr(OH)_3$.	„	„	enthält 1,9% aktiven O
$Ce(OH)_x : Cr(OH)_3$.	gelblichbraun	bräunlichviolett	unverändert
$PbCO_3 : Cr(OH)_3$ . .	grün	gelb	100 % $PbCrO_4$
$Bi_2O_3 : Cr(OH)_3$ . .	„	bräunlichgrün	6,3 „ $(BiO)_2CrO_4$
$Cr(OH)_3$	„	schwarz	enthält 1,4% aktiven O
$Mn(OH)_x : Cr(OH)_3$.	braun, enthält 6,5% aktiven O		enthält 9,5% aktiven O
$2\,Fe(OH)_3 : Cr(OH)_3$	gelblichbraun	rötlichbraun	enthält 1,2% aktiven O
$Ni(OH)_2 : Cr(OH)_3$.	grün	braun	enthält 4,8% aktiven O
$Cu(OH)_2 : Cr(OH)_3$.	„	„	5,3% $CuCrO_4$

Na-Oxyd enthielt kein Superoxyd und war weiß. K_2O enthielt *Superoxyd*. *Be-, Ca-, Zn-, Sr-, Cd-Oxyd* waren nicht verändert. *BaO* war in BaO_2 verwandelt. *PbO* ergab *Mennige*. *Al-, B-, Tl-Oxyd, Si-, Zr-Dioxyd*, SnO_2 waren nicht verändert. *Vanadiumoxyd* war unverändert. *Sb-Oxyd* ergab *Tetroxyd*. *Cr-Oxyd* enthielt Spuren von *Chromichromat*. *Mo-, W-, U-Oxyd* war unverändert. *Mn-Oxydul* ergab *Oxyduloxyd*. Fe_2O_3 war unverändert. *CoO* enthielt Spuren von Co-Oxyd. *NiO* enthielt Spuren von Ni-Oxyd. *Pt* blieb unverändert. *Ag* enthielt schwarze, wie Ruß aussehende Krusten, die aus HCl Cl entwickelten. Benutzt man Ag_2O zum Versuche, so ist es nachher im Rohre vollständig zerstäubt. Auf Ag-Blech wurden neben angeätzten krystallisierten Flächen Stellen gefunden, die wie berußt aussahen und ein Verh. wie Superoxyd zeigten. — Verss. mit innigen Gemischen von Oxyden mit $Cr(OH)_3$ ergaben bei 1-stündigem Erhitzen auf 460° und 12 Atm. die in der umstehenden Tabelle angegebenen Resultate.

Die Rk. (B. von Chromaten) könnte man zur Fabrikation der Chromfarben u. der Chromate benutzen. Das Verf. ist patentiert. (Chem.-Ztg. **40**. 587. 8/7. Prag. Lab. der Böhm. Techn. Hochschule.) SCHÖNFELD.

I. H. Derby und **Victor Yngve**, *Die Dissoziationsspannungen gewisser Chloridhydrate und die Dampfdrucke ihrer gesättigten Lösungen.* Vff. bedienten sich der statischen Methode von SMITH und MENZIES, die sie als sehr geeignetes und genaue Resultate lieferndes Verf. empfehlen. Untersucht wurden die krystallwasserhaltigen *Chloride des Magnesiums, Kupfers* und *Nickels*, und zwar folgende Systeme (in Klammern sind die berücksichtigten Temperaturbereiche angegeben): $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, gesättigte Lsg., Dampf (10,14—117,2°); $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, gesättigte Lsg., Dampf (117,2—138,3°); $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, Dampf (31,6—115,6°); $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, gesättigte Lsg., Dampf (26,60—64,45°); $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $CuCl_2 \cdot H_2O$, Dampf (17,90—64,18°); $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, gesättigte Lsg., Dampf (23,40—52,25°); $CoCl_2 \cdot 2H_2O$, gesättigte Lsg., Dampf (52,25—78,87°); $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 2H_2O$, Dampf (23,05 bis 52,25°); $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, gesättigte Lsg., Dampf (19,80—36,25°); $NiCl_2 \cdot 4H_2O$, gesättigte Lsg., Dampf (36,25—54,10°); $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 4H_2O$, Dampf (19,80—36,25°); $NiCl_2 \cdot 4H_2O$, $NiCl_2 \cdot 2H_2O$, Dampf (25,95—79,06°). Die folgenden Übergangstempp. wurden beobachtet: 117,2° ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, Dampf); 52,25° ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 2H_2O$, Dampf); 36,25° ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 4H_2O$, Dampf). Die Existenz der bisher für unsicher gehaltenen Verb. $NiCl_2 \cdot 4H_2O$ wurde einwandfrei festgestellt. Die Tendenz der p,t-Kurven gesättigter Lsgg. von Salzhydraten, parallel der *t*-Achse zu werden oder sich sogar in nächster Nähe von Übergangspunkten zurückzubiegen, fand sich bei den untersuchten Systemen bestätigt. Diese Erscheinung ist offenbar auf eine starke Zunahme der Löslichkeit beim Erreichen des Übergangspunktes zurückzuführen. Bezüglich der Ergebnisse der Arbeit im Einzelnen muß auf die Tabellen und Kurven des Originals verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1439—51. August. Minneapolis. Minn. Univ. Division of Phys. Chemistry.) BUGGE.

J. Arvid Hedvall, *Über die Bestimmung der Dissoziationstemperaturen mit Hilfe von Abkühlungs- und Erhitzungskurven, insbesondere über diese Bestimmungen beim Kobaltoxydoxydul.* (Vgl. Diss. Upsala 1915; Ztschr. f. anorg. Ch. **86**. 201. 296; **92**. 301. 369. 381; **93**. 313; C. **1914**. I. 1635. 1878; **1915**. II. 780. 875; **1916**. I. 1. 458; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2095; C. **1912**. II. 808; Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **5**. Nr. 6. 13. 16. 18; **6**. No. 2; **1914**. I. 1878; **1915**. II. 220. 221. 524; **1916**. I. 1126.) Statt nach der statischen Methode bei konstanter Temp. den O_2-Dissoziationsdruck einstellen zu lassen, muß man auch bei konstantem Druck die Dissoziationstemp. durch Abkühlungs- u. Erhitzungskurven (Abbildung u. Be-

schreibung der verschiedenen Kurvenformen im Original) ermitteln können, falls die Dissoziationsrk. schnell genug verläuft. Die Rk. $Co_3O_4 \rightleftharpoons 3CoO + O$ ist durch eine große Reaktionsgeschwindigkeit ausgezeichnet. Erheblich langsamer ist die Rk. $3Mn_2O_3 \rightleftharpoons 2Mn_3O_4 + O$; doch lassen sich durch Vergleichung mit den entsprechenden Kurven für Mn_3O_4 Schlüsse ziehen. Bei der Rk. $2CuO \rightleftharpoons Cu_2O + O$ lassen sich die Wärmeeffekte für den F. von CuO und die Dissoziationstemp. bei Atmosphärendruck kaum auseinanderhalten, da sie zu nahe beieinander liegen. Die Tempp. der Mittelpunkte des Verzögerungsintervalls können nur dann mit den Gleichgewichtstempp. zusammenfallen, wenn die Geschwindigkeit der betreffenden Rk. so groß ist, daß in jedem Augenblick Gleichgewicht besteht. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so wird die betreffende Temp. beim Erhitzen zu hoch, beim Abkühlen zu niedrig gefunden, u. zwar um so mehr, je kompakter das untersuchte Oxyd ist. So ist Co_3O_4, hergestellt aus Nitrat bei 450° (Mittelpunkt des Intervalls 952°), kompakter als das Co_3O_4 aus Carbonat bei 450° (Intervallmittelpunkt 922°); das beim Erhitzen von CoO (hergestellt aus Carbonat bei 600°) in O_2 dargestellte Co_3O_4 zeigt einen Intervallmittelpunkt bei 938°. Je stärker die *Sinterung* oder *Feuerschwindung* war, desto geringer ist die *Dissoziations- und Oxydationsgeschwindigkeit*. Je länger CoO zuvor in N_2 erhitzt war, desto geringer ist die Oxydationsgeschwindigkeit, u. desto höher liegt die Temp. des Mittelpunktes des Dissoziationsintervalls bei nachfolgendem Erhitzen in O_2 oder Luft. Während die höchste vom Vf. beobachtete Dissoziationstemp. von Co_3O_4 959° war, fanden FOOTE und SMITH (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1347; C. **1908**. II. 1496) nach der statischen Methode für 750 mm Dissoziationsdruck als Gleichgewichtstemp. 965° (interpoliert); wahrscheinlich haben sie mit sehr kompaktem Oxyd gearbeitet. — Die einzelnen Kurven nahm Vf. mittels Pt-PtRh-Thermoelement auf. Für die Gefäße bewährte sich Porzellan „Extra P" von HALDENWANGER. Zum Heizen wurde der TAMMANNsche Kohlerohrofen verwendet. (Ztschr. f. anorg. Ch. **96**. 64—70. 27/6. [24/3.] Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) GROSCHUFF.

J. Arvid Hedvall, *Über die Bildung von Kobaltaluminat, Kobaltorthostannat und Rinmans Grün.* Ergänzende Mitteilungen zu früheren Veröffentlichungen (vgl. Ztschr. f anorg. Ch. **86**. 201; **92**. 301. 369; **93** 313; C. **1914**. I. 1635; **1915**. II. 780; **1916**. I. 458). Es wird einiges über die Bildungsbedingungen der betreffenden Reaktionsprodd. mitgeteilt. In allen Fällen waren die Tempp., welche dem Anfang der Rk. entsprechen, verschieden, je nachdem das Oxydgemisch langsam oder schnell bis zur betreffenden Temp. erhitzt wurde, u. zwar so, daß die Temp. des Reaktionseintretens höher liegt, je langsamer die Erhitzung war. Verschieden dargestellte Kobaltoxyde, z. B. das aus Nitrat und das aus Carbonat bei je 450° dargestellte Co_3O_4, verhielten sich in dieser Hinsicht verschieden. Es zeigen sich also auch hier die Einww. der *Feuerschwindung* (vgl. vorst. Ref.), indem ein kompaktes Oxyd sowohl eine höhere Dissoziationstemp., als auch eine höhere Reaktionstemp. mit Oxyden hat, als ein weniger kompaktes Oxyd. Diese Verhältnisse werden für das *Kobaltaluminat*, $CoO \cdot Al_2O_3$, in einer Tabelle gezeigt. Die Temp. des Beginns der Rk. liegt zwischen 925 u. 1025°; Dissoziationstemp. für $CoO + O_2$ beim Druck einer Atmosphäre, zwischen 900 u. 950° gefunden, u. Temp. des Reaktionsbeginns fallen zufällig zusammen. Weitere Beobachtungen über den Verlauf der Rk. werden mitgeteilt.

In derselben Weise wurde die *Rk. zwischen Kobaltoxydul oder Kobaltoxydoxydul und Zinndioxyd* untersucht und die Wrkgg. der Feuerschwindung auf die Temp. des Beginns der Rk. und die Geschwindigkeit derselben beobachtet. Die Temp. des Beginns der Rk. bei direkter Erhitzung liegt für das grüne Kalium-

orthostannat bei etwa 1000°, für ein vorher erhitztes Gemenge bei etwa 1075°. KCl scheint in diesem Falle nicht als Katalysator zu wirken.

Die Bildungstemp. von *Rinmans Grün* aus CoO oder Co_3O_4 u. ZnO liegt bei 790—800°. (Ztschr. f. anorg. Ch. **96**. 71—74. 27/6. [11/4.] Inst. f. physik. Chemie. Göttingen.) BLOCH.

J. Czochralski, *Die Metallographie des Zinns und die Theorie der Formänderung bildsamer Metalle.* (Auszug aus: Intern. Zeitschr. für Metallographie **8**. 1—43. [1916]). (Vergl. Zeitschr. des Vereins deutsch. Ingenieure **1913**. 934; Intern. Zeitschr. f. Metallographie **1914**. 289; Stahl u. Eisen **35**. 1073; C. **1916**. I. 34; ferner S. 961.) Die Unterss. des Vf. am Zinn wurden erst durch die Bloßlegung des wahren Gefüges dieses Metalls möglich. Als Ätzmittel bewährte sich eine Lsg. von 1 g Kaliumchlorat in 1000 ccm HCl (D. 1,12). Ätzt man eine unbeschädigte Gußfläche, so werden die einzelnen Krystallkörner der Gußhaut schon nach sehr kurzer Ätzdauer makroskopisch sichtbar. Bei einer durch Sägen, Meißeln oder Feilen künstlich hergestellten Schlifffläche lassen sich selbst nach sehr langem Ätzen keine Spuren der ursprünglichen krystallinischen Gliederung mehr erkennen. Die obersten Kornschichten werdsn infolge der „Verlagerung“ und „Rekrystallisation“, die das Metall infolge der Formänderung und Erwärmung bei der mechanischen Bearbeitung erfährt, stark verändert. Findet (infolge starker Kühlung bei der Bearbeitung) nur eine „Verlagerung“ statt, läßt sich mkr. überhaupt kein krystallinisches Gefüge erkennen. Ist die Verlagerung von der „Rekrystallisation“ gefolgt, tritt wieder eine (von der ursprünglichen abweichende) mkr. Gliederung auf, und zwar ist das Korn um so feiner, je stärker die mechanische Beanspruchung war. Die Beseitigung der mechanisch veränderten Schicht eines Schliffes gelingt nicht durch Ätzen mit HCl + $KClO_3$, wohl aber durch mehrmaliges Abbrennen (je ca. 30 Sekunden) mit konz. HNO_3 (D. 1,4), worauf mit HCl + $KClO_3$ nachgeätzt wird. — Vf. beschreibt weiter eingehend das natürliche krystallisierte (ungerecktes Gußmetall), das dekrystallisierte (durch Kaltrecken verlagertes Metall), das rekrystallisierte Metall (gerecktes und durch Glühen zurückkrystallisiertes Metall) und die Vorgänge beim Krystallisieren, Recken und Glühen an der Hand von Schliffbildern. Das sogenannte *Zinngeschrei* bei der Deformation entsteht nicht durch Reibung der Krystalle, sondern durch das spontane Umklappen des Raumgitters in krystallographisch definierte Zwillingsstellung und geht durch „Recken“ des Metalls (der fortschreitenden Krystallstrukturverwirrung gemäß) zusammen mit der Fähigkeit zur Zwillingsbildung nach und nach verloren. Bezüglich der weiteren Einzelheiten muß auf das Original u. seine Diagramme u. Photogramme verwiesen werden. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“. **13**. 381—93. 22/9.) GROSCHUFF.

G. K. Burgess und **R. G. Waltenberg**, *Weitere Versuche über die Verflüchtigung des Platins.* Auszug aus dem Scientific Paper No. 280 des Bureau of Standards; siehe S. 724. (Journ. Franklin Inst. **181**. 848—49. Juni.) BUGGE.

Organische Chemie.

E. B. R. Prideaux, *Die Darstellung von Äthylendibromid.* Sie geschieht durch Anlagerung von Br an Äthylen. Das beschriebene Verf. beruht auf dem Gegenstromprinzip und kann ohne Unterbrechung u. ohne besondere Aufsicht auf den App. vor sich gehen. (Chem. News **113**. 277—78. 16/6.) RÜHLE.

W. W. Coblentz und **W. B. Emerson**, *Energieverteilung im sichtbaren Spektrum einer Acetylenflamme.* (Journ. Franklin Inst. **180**. 335; C. **1916**. I. 41.) Vff.

prüfen, wie weit die Acetylenflamme als Normallichtquelle brauchbar ist, für welchen Zweck sie sich durch ihre hohe Lichtstärke und ihre weiße Farbe empfiehlt. Sie arbeiteten mit einer zylindrischen Flamme unter festgelegten Bedingungen. Vom Gelb bis ins Violett ist die spektrale Energieverteilung aller untersuchten Flammen innerhalb der Versuchsfehler die gleiche. Für längere Wellen dagegen hängt das Emissionsvermögen großenteils von der Dicke der strahlenden Schicht ab. Für dieses Spektralgebiet kommt die Acetylenflamme also nur bei genau fixierten Bedingungen in Betracht. (Journ. Franklin Inst. **181**. 849—50. Juni. Washington. Bureau of Standards.) Byk.

Marguerite Willcox und **Roger F. Brunel**, *Der umkehrbare Ersatz von Alkoholen in Aldehydalkoholaten.* Zwei Reihen von Verss. sind angestellt. *Chloral-l-amylalkoholat* und *Butylchloral-d-sec-butylalkoholat* sind mit 22 inaktiven Alkoholen in Rk. gebracht. Der opt.-akt. Alkohol wird im Verlaufe der Rk. zum Teil aus der Aldehydkombination frei gemacht und durch den inaktiven zugesetzten Alkohol ersetzt. Die Rkk. verlaufen:

$$CCl_3 \cdot CH(OH)O—C_5H_{11} + ROH \rightleftharpoons CCl_3 \cdot CH(OH)OR + C_5H_{11}—OH \text{ und}$$
$$CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH)O—C_4H_9 + R—OH \rightleftharpoons$$
$$CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH)O—R + C_4H_9—OH.$$

Die Bestst. werden in Bzl. bei 25° ausgeführt. 0,025 Mol. aktives Alkoholat und ein Äquivalent des inaktiven Alkohols werden in eine Meßflasche genau gewogen und auf 20 ccm verdünnt. Die optische Drehung wird im 20 cm-Rohr bei 25° bestimmt. Die Rkk. mit primären und sekundären Alkoholen verlaufen innerhalb 30—40 Minuten, während mit tertiären Alkoholen oft nicht einmal in 2 Stdn. konstante Drehungen erhalten werden. Die Best. des Endpunktes hängt davon ab, daß die aktiven Alkoholate nicht die gleichen Drehungen haben wie die aktiven Alkohole, aus denen dieselben gebildet sind. Der Gleichgewichtspunkt der Rk. variiert mit dem Alkohol, der an der Rk. teilnimmt; in den beiden Versuchsreihen sind die Mengen der Alkoholumsetzung des Alkoholats nicht gleich, wenn auch ähnlich. Die Alkoholumsetzung ist eingehend theoretisch betrachtet und das von Wieland (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2139; C. **1906**. I. 303) aufgestellte Verteilungsprinzip dabei zugrunde gelegt. In bezug auf die Einzelheiten der aufgestellten Theorie sei auf das Original verwiesen. Der Grad der Dissoziation des *Chloraläthylalkoholats* in seine Bestandteile ist für eine große Zahl von Konzentrationen in Bzl., Bromoform, Äthylenbromid und Nitrobenzol bestimmt. Für verdünnte ist Dissoziation, für konzentriertere Assoziation gefunden. Zwischen dem Grade der Dissoziation und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels sind keine Beziehungen gefunden. Die verwendeten Alkohole hatten folgende Konstanten: *l-Amylalkohol.* $Kp._{760}$ 128—128,05°, $D.^{25}_4$ 0,8152, $D.^{20}_4$ 0,8169, $\alpha_D^{25} = -4{,}43°$, $[\alpha]_D^{25} = -5{,}428°$, $\alpha_D^{20} = -4{,}49°$, $[\alpha]_D^{20} = -5{,}496°$. Unter Zugrundelegung der Drehung für reinen l-Amylalkohol von $[\alpha]_D^{20} = -5{,}90°$ (Marckwald, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 485; C. **1901**. I. 667) ergibt sich eine Reinheit von 93,15%. — *d-sec-Butylalkohol.* B. nach den Angaben von Pickard und Kenyon (Journ. Chem. Soc. London **103**. 1923; C. **1914**. I. 335). $Kp._{760}$ 98,7—99,1°, $\alpha_D^{25} = +10{,}53°$, $[\alpha]_D^{25} = +13{,}11°$, $D.^{25}_4$ 0,8034. — *Chloral.* $Kp._{760}$ 97,3—97,8°. — *Butylchloral.* $Kp._{760}$ 164,5—165,5°. — *Chloral-l-amylalkoholat* und *Butylchloral-d-sec-butylalkoholat* resultieren durch Mischen äquimolekularer Mengen des aktiven Alkohols und des Aldehyds. — *Chloraläthylalkoholat* aus Bzl. F. 50°. — Die einfachen Alkohole hatten bei 760 mm folgende Kpp.: *Methylalkohol* 64,7°, A. 78,0°, *n-Propylalkohol* 97,1—97,4°, *Isobutylalkohol* 107,85—107,95°, *n-Butylalkohol* 117,55—117,95°, *n-Hexylalkohol* 155,2—155,7° und *n-Heptylalkohol* 172,5—173,5°. — *Isoamylalkohol*

wird nach MARCKWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1040; C. **1904**. II. 508) über das Urethan gereinigt, Kp. 131,2—131,6°, $[\alpha]_D = -0{,}048°$, enthält ca. 0,81% aktiven Alkohol. — *Isopropylalkohol.* B. durch Reduktion von Aceton. Kp.$_{760}$ 82,5—82,7°. — *s-Butylalkohol.* B. durch Reduktion von Methyläthylketon. Kp.$_{760}$ 98,4—99,0°. — *Methylisopropylcarbinol.* B. durch Reduktion von Methylisopropylketon. Kp.$_{760}$ 112,9 bis 113,9°. — *Methylpropylcarbinol.* Kp.$_{760}$ 118,9°. — *Methylisobutylcarbinol.* B. durch Reduktion von Mesityloxyd. Kp.$_{760}$ 130—131°. — *Methyl-t-butylcarbinol.* B. durch Reduktion von Pinakolin. Kp.$_{760}$ 120—120,6°. — *Di-n-propylcarbinol.* B. durch Reduktion von Di-n-propylketon. Kp.$_{760}$ 154—155°. — *Diisobutylcarbinol.* B. aus dem Keton. Kp.$_{760}$ 171,4—173,4°. — *Diäthylcarbinol.* B. aus Äthylformiat und Äthylbromid mittels der GRIGNARDschen Rk. Kp.$_{760}$ 114,8—115,2°. — *t-Butylalkohol.* Kp. 81,7—82,1° (aus KAHLBAUMschem Handelspräparat). — *t-Amylalkohol.* B. aus Amylen nach WYSCHNEGRADSKY (LIEBIGS Ann. **190**. 332). Kp.$_{760}$ 101,7 bis 102,1°. — *Diäthylmethylcarbinol.* B. aus Äthylacetat und Äthylbromid mittels GRIGNARDs Rk. Kp.$_{760}$ 122,1—122,9°. — *Dimethylpropylcarbinol.* Analog aus Methyljodid und Äthylbutyrat. Kp.$_{760}$ 122,1—122,6°. — *Dimethylisobutylcarbinol.* Analog aus Aceton und Isobutyljodid. Kp.$_{760}$ 132—133°. Alle Alkohole werden vor dem Fraktionieren durch Kochen mit Kalk getrocknet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1821—41. September. [21/6.] Bryn Mawr, Pa. Dept. of Chem. of Bryn Mawr Col.)

STEINHORST.

Werner Mylius, *Über einige Abkömmlinge des γ- und β-Mercaptopropylamins.* (Vgl. auch GABRIEL und COLMAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1643; C. **1912**. II. 102.). *γ-Mercaptopropylphthalaminsäureanhydrid* (I.), aus γ-Chlorpropylphthalimid, der nach SEITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 2628; C. **1891**. II. 797) dargestellt wurde, u. Kaliumxanthogenat in alkoh. Lsg. in der Wärme über das *γ-Phthalimidopropylxanthogenat*, $C_8H_4O_2 : N\cdot(CH_2)_3S\cdot CS\cdot OC_2H_5$, u. Behandlung des letzteren mit rauch. HBr bei 70—80° erhalten als das *Bromhydrat.* $C_{11}H_{11}NSO_2$, HBr, sll. in W., Täfelchen vom F. 216—217° aus Alkohol und Essigäther; das *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{11}\cdot O_2SN$, HCl, Prismen vom F. 203—204° aus A. + Essigester, ll. in W.; das *Chloroplatinat*, $C_{11}H_{11}O_2SN, H_2PtCl_6$, orangerote Tafeln vom F. 192—193°, swl. in W.; *Pikrat*, $C_{11}H_{11}O_2NS, C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe, lange Nadeln vom F. 159—160°, wl. in A. und W.; das *Kaliumsalz*, $C_{11}H_{10}O_2NSK$, Nadeln, ll. in W.; das *Nitrosamin*, $C_{11}H_{10}O_3N_2S$, gelbliche Prismen vom F. 121—122° (unter Zers.) aus w. A., ll. in Aceton, Essigester, Bzl., swl. in Lg.; Zers. durch w. KOH. — Bei der Darst. des γ-Mercaptopropylphthalaminsäureanhydrids entsteht eine *Verb.* $C_{22}H_{20}O_3N_2S_2$, ein Kondensationsprod. aus 2 Mol. γ-Mercaptopropylphthalaminsäureanhydrid weniger $1H_2O$, Prismen vom F. 156—157°, sll. in Chlf., schwerer l. in Aceton und A., swl. in CH_3OH, gibt Fällung mit alkoh. $HgCl_2$-Lsg.; durch rauch. HCl im Rohr erhitzt,

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CO—NH—CH_2\\CO—S—CH_2\end{matrix}>CH_2$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot NH\cdot CH_2\\CO—S—CH\cdot CH_3\end{matrix}$

entsteht Phthalsäure und γ-Mercaptopropylaminchlorhydrat; Jod wird erst in der Wärme allmählich entfärbt; hierbei entsteht *γ-Diphthalimidopropyldisulfid*, $[C_8H_4O_2 : N\cdot(CH_2)_3\cdot S—]_2$, F. 96—97°, nicht, wie LEHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 2172; C. **94**. II. 673) angibt, bei 90—91°; beim Stehenlassen des Kondensationskörpers mit HBr entsteht das Bromhydrat des γ-Mercaptopropylphthalaminsäureanhydrids (F. ca. 216—217°); Verhalten in W. nur kurze Zeit unverändert, beim Aufkochen Abscheidung von γ-Mercaptopropylphthalimid, $C_8H_4:N\cdot(CH_2)_3\cdot SH$, vom F. 46—47,5°. Die freie Base läßt sich aus der wss. Lsg. ihres bromwasserstoffsauren Salzes nicht durch Na-Acetat ausfällen, sie ist offenbar ll. in W.

β-Mercaptopropylphthalaminsäureanhydrid (II.), durch Kochen von *α*-Phthalimidopropyl-*β*-thiokohlensäureester mit HBr unter Schütteln bis zur völligen Lsg.; F. bei 131°, Prismen aus Essigester, quadratische Täfelchen aus h. W.; ll. in CH_3OH und A.; auch Aceton; swl. in Ä., PAe. und Lg.; wss. Lsg. rötet blaues Lackmuspapier kräftig; alkoh. Jodlsg. wird nicht entfärbt. Beim Kochen der Base mit der 8—10-fachen Menge W. fällt ein farbloses, bald erstarrendes Öl, das aus *β*-Mercaptopropylphthalimid besteht; das *Bromhydrat*, $C_{11}H_{12}O_2NSBr$, Prismen vom F. 219—220° aus absol. A. + Essigester; löst sich spielend in W.; das *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{12}O_2NClS$, federartige Krystallbüschel vom F. 198° aus A.; das *Chloroplatinat*, $C_{11}H_{11}O_2NS, H_2PtCl_6$, orangerote, rhombische Platten, die sich sehr schwer in W. lösen u. bei 211° unter heftigem Schäumen zu einer schwarzen Fl. schm.; *Pikrat*, $C_{11}H_{11}O_2NS, C_6H_3N_3O_7$, gelbe Prismen vom F. 167°, schwer l.; *Nitrosoverbindung*, $C_{11}H_{10}O_3N_2S$, rechteckige, fast farblose Tafeln vom F. 145—146° aus Essigester, sll. in Aceton; das *Kaliumsalz*, $C_{11}H_{10}O_2NSK$, Nädelchen; sll. in A., ll. in W. Beim Methylieren der Base mit Jodmethyl in CH_3OH fiel auf Zusatz von viel Essigester ein farbloses Jodhydrat in Prismen vom F. 201—202° (nach Sintern von etwa 190°) ab; diese Krystalle lösen sich sehr leicht in W.; das Pikrat dieses Körpers, $C_{12}H_{13}O_2NS, C_6H_3N_3O_7$, glänzende, gelbe, unregelmäßige Platten vom F. 160—161° aus h. A.; die Base selbst ließ sich nicht isolieren. Sie ist W. gegenüber sehr unbeständig, indem sie sich wahrscheinlich unter Aufspaltung des Moleküls in *β*-Mercaptopropylmethylphthalaminsäure verwandelt. — *α-Phthalimidopropyl-β-thiokohlensäureester*, $C_6H_4(CO)_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot S \cdot CO \cdot OC_2H_5$, aus *β*-Mercaptopropylphthalimid in CH_3OH durch Versetzen mit einer Lsg. von Na in CH_3OH und dann mit Chlorkohlensäureäthylester; Platten aus A. vom F. 111,5—112,5°, ll. in Essigester u. Aceton, schwerer l. in Lg. — *β-Mercaptopropylphthalimid.* Aus *β*-Brompropylamin und CS_2 erhaltenes Mercaptomethylthiazolin wird durch Kochen mit HCl zu *β*-Aminopropylmercaptan aufgespalten. Das erhaltene salzsaure *β*-Aminopropylmercaptan gibt durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid unter Entw. von W. in HCl das *β*-Mercaptopropylphthalimid. — *β-Phthalimidopropylmethylsulfid*, $C_6H_4O_2 : N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot S \cdot CH_3$, erhalten durch Kochen von Mercaptopropylphthalimid in CH_3OH mit einer Lsg. von Na in CH_3OH u. überschüssigem Jodmethyl; Krystalle vom F. 57—58° aus PAe.; sll. in Ä., Chlf., Essigester u. A. Zur Abspaltung der Phthalsäure wird dieser Körper mit Natron in W. bis zur Lsg. erwärmt und mit rauch. HCl gekocht. Die *Base* sd. bei 158° unter 763 mm Druck; sie ist wasserhell, leicht beweglich, riecht aminartig. Sie hat die Formel $CH_3 \cdot CH(S \cdot CH_3) \cdot CH_2NH_2$. Mischt sich mit W., A., Essigester zu Ä., nicht in jedem Verhältnis mit Lg. u. PAe.; nimmt CO_2 auf aus der Luft; sein Chlorhydrat ist sehr hygroskopisch. *Pikrat*, $C_{10}H_{14}O_7N_4S$, schmilzt bei 133—134°. — Das *Jomethylat*, $CH_3 \cdot CH(SCH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3J$, harte, farblose Prismen vom F. 162—163°, ll. in W. — Das *Senföl*, $CH_3 \cdot CH(SCH_3) \cdot CH_2 \cdot N : CS$; Öl mit typischem Senfölgeruch; es vereinigt sich mit Anilin beim Erwärmen auf dem Wasserbade zu einem *Harnstoffderivat*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot SCH_3$, bräunliches Öl, ll. in organischen Lösungsmitteln; aus Lg. umkrystallisiert, F. bei ca. 48—53°. — *β-Aminopropylmethylsulfon*, $CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2NH_2$, aus *β*-Aminopropylmethylsulfid in W. u. einer Lsg. $Ba(MnO_4)_2$; dickflüssiges, gelbes Öl, Kp.$_4$ ca. 140°; mischbar mit W. mit alkal. Rk., zieht CO_2 an; verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. — *Chlorhydrat*, $C_4H_{12}O_2NClS$, Nadeln vom F. 111—112° aus h. A.; *Goldsalz*, gelbe Nadeln; *Pikrat*, $C_{10}H_{24}O_9N_4S$, goldgelbe Prismen, F. 160—161°; *Oxalat*, $C_{10}H_{24}O_8N_2S_2$, Nadeln vom F. 181—182°, sll. in W. — *β-Aminopropyläthylsulfid*, $CH_3 \cdot CH(S \cdot C_2H_5)CH_2 \cdot NH_2$, Kp.$_{756}$ 170—171°. Verhalten ähnlich der homologen Methylverb.; *Pikrat*, $C_{11}H_{16}O_7N_4S$, Nadeln, die von 127° ab sintern und bei 131—132° geschm. sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1091—1101. 20/5. [13/3.] Berliner Univ.-Lab.) PFLÜCKE.

Charles Wesley Addy und **Alexander Killen Macbeth**, *Trimethyl- und Triäthylsulfoniumnitrit.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **107**. 87; C. **1915**. I. 879.) *Trimethylsulfoniumnitrit*, $C_3H_9O_2NS$, aus 10 g Trimethylsulfoniumjodid in 10 ccm W. beim Verreiben mit $AgNO_2$, mkr. Tafeln, F. 92—93° (Zers.), äußerst zerfließlich, wl. in k. A., zll. in h. A., fast unl. in Ä.; bei der Zers. entstehen NO, Methylnitrit u. Methylsulfid, der Rückstand enthält Nitrat, aber kein Nitrit. — *Triäthylsulfoniumnitrit*, $C_6H_{15}O_2NS$, farblose Tafeln aus verd. A., F. 95° (Zers.), äußerst zerfließlich; bei der Zers. entstehen wenig NO, Äthylsulfid und Äthylnitrit; der Rückstand enthält wieder nur Nitrat. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 755—57. August. [10/7.] Belfast. Queen's Univ. The Sir Donald Currie Labb.) Franz.

F. Scurti und **G. Tommasi**, *Über die Suberogensäuren.* Korksubstanz besteht, abgesehen von dem sogen. Wachs u. Gerb-, sowie Farbstoffen, aus Cellulose, Hemicellulosederivaten u. organ. SS. Die Vff. haben gefundeu, daß die im *Kork* vorkommenden SS., die bisher unter den Namen *Phellonsäure*, *Suberinsäure* und *Phloionsäure* beschrieben worden sind, Oxydationsprodd. fetter SS. darstellen, die wahrscheinlich durch enzymatische Oxydation aus den gewöhnlichen fetten SS. entstehen. Für die *Phellonsäure* hat Schmidt (Monatshefte f. Chemie **25**. 277; C. **1904**. I. 1572) eine cyclische Formel aufgestellt. Die Vff. weisen nach, daß dies falsch ist. Die *Phellonsäure* ist eine fette Oxysäure und ist identisch mit der *α-Oxybehensäure* von Fileti (Gazz. chim. ital. **27**. II. 298; C. **97**. II. 1101). Weiter zeigte sich, daß die *Suberinsäure* wahrscheinlich mit *Ricinölsäure* identisch ist, und daß die *Phloionsäure* eine Tricarbonsäure der Fettreihe mit 25 Kohlenstoffatomen ist. Der Kork ist also aus Cellulose, Hemicellulosederivaten und verschiedenen Oxydationsprodd. fetter SS. aufgebaut. Die Identität der Phellonsäure mit Oxybehensäure haben die Vff. bereits mitgeteilt (Annali della R. Stazione Chim.-Agr. di Roma [2] **7**. 67).

Experimentelles. Korkpulver wird mit alkoh. KOH verseift und der A. mit Wasserdampf verjagt. Beim Erkalten scheidet sich außer Celluloseverb. das K-Salz der *Oxybehensäure* (*Phellonsäure*) ab. Das beim Ansäuern des Filtrats ausfallende Prod. wird mit Ä. extrahiert. Aus letzterem erhält man ein Prod., dessen Bestandteile durch ihre verschiedene Löslichkeit in Chlf. getrennt werden. *Dreibasische Säure*, $C_{25}H_{46}O_6 = C_{22}H_{43}(COOH)_3$. Farblose Nadeln aus W. oder Eg., wl. in k., ll. in sd. Chlf., F. 121°. Reagiert weder mit Hüblscher Jodlsg., noch mit Essigsäureanhydrid. Ist die von Gilson (La subérine et les cellules du liège, La cellule VI. [1890] 63) als *Phloionsäure* bezeichnete Verb. — Ba-Salz. Nd. aus wss., alkoh. Lsg. mit Bariumacetat. — *Suberinsäure*, $C_{18}H_{34}O_3$ (Gilson, l. c.), ll. in k. Chlf. Wird durch fraktionierte Fällung mit Bleiacetat gereinigt, F. ca. 26—30°. Ist identisch oder isomer mit *Ricinölsäure*. Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff bei Ggw. von Palladium *Oxystearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_3$. Nadeln aus PAe., F. 82 bis 83°, ll. in A. (Gazz. chim. ital. **46**. II. 159—68. 20/9. [4/5.] Turin. R. Stazione Chimico-Agraria Sperimentale.) Posner.

Åke Tiberg, *Zur Kenntnis der Äthylenthioglykolsäure und ihrer Oxydationsprodukte.* Der Vf. beschreibt die *Äthylenthioglykolsäure*, die er in Gemeinschaft mit Ramberg (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 730; C. **1914**. I. 1413) auf ihre Fähigkeit zur Komplexbildung untersucht hat, sowie ihre Salze und Ester. Bei der Oxydation mit Br in wss. Lsg. gibt die S. die *Äthylensulfoxyessigsäure*, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Durch Permanganat wird die Äthylenthioglykolsäure zur *Äthylensulfoessigsäure*, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, oxydiert. Die Best. der elektrischen Leitfähigkeit in wss. Lsg. zeigt, daß die Äthylenthioglykolsäure der Methylenthioglykolsäure an Stärke nahekommt. Die Oxydationsprodd.

sind sehr starke SS. — *Äthylenthioglykolsäure*, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Krystalle aus W.; wl. in Eg., swl. in Chlf. Die Best. der elektrischen Leitfähigkeit zeigt, daß der Affinitätskoeffizient rapide anwächst; dieses Anwachsen ist zweifellos durch eine erhebliche sekundäre Dissoziation bedingt; als wahrscheinlichsten Wert für *K* dürfte man 0,043 annehmen können. — $Na_2 \cdot C_6H_8O_4S_2$. Krystalle; sll. — $Na \cdot C_6H_9O_4S_2$. Gleicht dem neutralen Na-Salz. — $K_2 \cdot C_6H_8O_4S_2$. Rhombische Tafeln. — $K \cdot C_6H_9O_4S_2$. Blättchen; zwl. — $Ca \cdot C_6H_8O_4S_2 + H_2O$. Prismen; wl. — *Methylester*, $C_6H_8O_4S_2(CH_3)_2$. Beim Kochen der S. mit Methylalkohol und etwas konz. H_2SO_4. Öl; Kp.$_{11}$ 190°; D.^{25} 1,2332; n_D = 1,524. — *Äthylester*, $C_6H_8O_4S_2(C_2H_5)_2$. Öl; Kp.$_{11}$ 195°; D.^{25} 1,1609; n_D = 1,510. — *Amid*, $C_6H_8O_2S_2(NH_2)_2$. Aus den Estern mittels konz. wss. NH_3. Weiße, körnige M., F. 175,5°. — *p-Toluidid*, $C_6H_8O_2S_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. Aus der S. und p-Toluidin bei 150°. Nadeln aus Eg., F. 204—205° (vgl. BECKURTS, FRERICHS, Journ. f. prakt. Ch. [2] **74**. 25; C. **1906**. II. 751). — *Äthylensulfoxyessigsäure*, $C_6H_{10}O_6S_2$. Aus der Äthylenthioglykolsäure in W. mittels Br. Prismen mit 2 Mol. W., schm. bei 132—133°, nach dem Trocknen über H_2SO_4 bei 138—139°. Die Löslichkeit der S. liegt bei 16° etwas unter, bei 25° etwas über $^1/_{32}$ Mol. pro Liter. Ist in Eg. und Ä. swl. Eine direkte Best. des primären Affinitätskoeffizienten ist infolge starker sekundärer Dissoziation nicht möglich. — *Äthylensulfoessigsäure*, $C_6H_{10}O_6S_2$. Aus äthylenthioglykolsaurem K in W. mittels $KMnO_4$. Blättchen aus W., F. 195 bis 196°; 5,076 g S. lösen sich in 1000 ccm W.; unl. in Eg. und Ä. Die Best. des primären Affinitätskoeffizienten ist nicht möglich. — $Ba \cdot C_6H_8O_8S_2$. Pulver; swl. — *Äthylester*, $C_6H_8O_8S_2(C_2H_5)_2$. Nadeln, F. 80—81°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2024—29. 23/9. [15/7.] Lund. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Åke Tiberg, *Einige komplexe Verbindungen der Äthylenthioglykolsäure.* (Vgl. das vorhergehende Ref.) Anschließend an die Unterss. von RAMBERG und TIBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 730; C. **1914**. I. 1413) werden einige neue *komplexe Verbb. der Äthylenthioglykolsäure* und ihrer *Ester* beschrieben. Die Ester geben mit Kaliumplatinchlorür die Ester der *Dichloroäthylenthioglykolatoplatosäure*, $(RO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C_2H_4, PtCl_2$, von welchen nur die gelbe Modifiation erhalten wird. Die *Dichloroäthylenthioglykolatocuprosäure* und ihre Ester werden analog den Platoverbb. gewonnen. Unter bestimmten Bedingungen erfolgt Addition von $CuCl_2$ an den Methylester unter B. der Verb. $[(CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C_2H_4]_2CuCl_2$. Ebenso wie das Äthylenthioglykolatoplatin gehören wahrscheinlich auch das Ag-Salz, $Ag_2(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C_2H_4$, und das Cu-Salz, $Cu(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C_2H_2 + H_2O$, zur Klasse der inneren Komplexsalze. Ein dem früher beschriebenen Cuprasalz, $CuH(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C_2H_4, (HO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C_2H_4$, analoges saures Ag-Salz, $AgH(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C_2H_4, (HO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C_2H_4$, wird bei der Umsetzung einer genügenden Menge der S. mit $AgNO_3$ und bei nachfolgendem Ansäuern mit H_2SO_4 erhalten. Das Cuprasalz u. das saure Ag-Salz geben bei der Neutralisation mit Soda analog gebaute Na-Salze, $NaAg(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C_2H_4, (NaO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C_2H_4 + 10H_2O$, bezw. $NaCu(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C_2H_4, (NaO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C_2H_4 + 10H_2O$. Beide Salze besitzen bei gleicher Verdünnung fast gleiche Leitfähigkeit. Die Na-Salze werden durch einen Überschuß an Soda nicht zers. Durch Überführungsverss. wurde ferner nachgewiesen, daß das Silber im Na-Ag-Salz zum Anion gehört. Die komplexe Natur des sauren Ag-Salzes folgt aus der Beobachtung, daß der Umschlag beim Titrieren nach VOLHARD unscharf ist. Die sauren Salze sind daher als komplexe, dreibasische SS. aufzufassen und als *Bisäthylenthioglykolatoargentasäure*, bezw. *Bisäthylenthioglykolatocuprasäure* zu bezeichnen. Bei der Einw. der Äthylidenthioglykolsäureester auf Kupferchlorür, -bromür und -jodür entstehen Verbb. von der Zus. $Cu_2Cl_2, (RO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C_2H_4$, $Cu_2Br_2, (RO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C_2H_4$ und $CuJ, (RO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot$

$S)_2C_2H_4$, die als *Ester der Dichloro-*, bezw. *Dibromoäthylenthioglykolatodicuprasäure*, bezw. der *Jodoäthylenglykolatocuprasäure* aufgefaßt werden können.

Dichloroäthylenthioglykolatoplatosäure, $(HO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C_2H_4, PtCl_2$. *Methylester*, $C_8H_{14}O_4S_2, PtCl_2$. Aus Äthylenthioglykolsäuremethylester und Kaliumplatinchlorür in W. Gelbbraunes Pulver, F. 188,5°; unl. in Bzl., Chlf., Paraldehyd, etwas l. in Aceton und Eg. — *Äthylester*, $C_{10}H_{18}O_4S_2, PtCl_2$. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 153,5°; l. in Eg. und h. Chlf. — *Dichloroäthylenthioglykolatocuprosäure*, $(HO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2 \cdot C_2H_4, CuCl_2$. Aus Äthylenthioglykolsäure und $CuCl_2$ in Aceton. Hellgrüne Krystalle. — *Methylester*, $C_8H_{14}O_4S_2, CuCl_2$. Aus Äthylenthioglykolsäure (0,01 Mol.) oder ihrem Methylester (0,02 Mol.) mittels $CuCl_2$ (0,01 Mol.) in Methylalkohol. Dunkelgrüne Krystalle, F. 138°. — *Dichlorobisäthylenthioglykolatocuprosäure*, $[(HO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C_2H_4]_2, CuCl_2$. *Methylester*, $(C_8H_{14}O_4S_2)_2CuCl_2$. Aus $CuCl_2$ (0,01 Mol.) und Äthylenthioglykolsäuremethylester (0,01 Mol.) in Methylalkohol. Braungrüne Krystalle. — *Neutrales Kupfersalz der Äthylenthioglykolsäure*, $Cu \cdot C_6H_8O_4S_2 + H_2O$. Aus äthylenthioglykolsaurem Na und $CuSO_4$ in W. Nadeln aus W. — *Neutrales Silbersalz der Äthylenthioglykolsäure*, $Ag_2 \cdot C_6H_8O_4S_2$. Gelbes Pulver; unl. — *Bisäthylenthioglykolatoargentasäure*, $AgH(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2 \cdot C_2H_4, (HO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C_2H_4$. Man setzt äthylenthioglykolsaures Na (0,04 Mol.) und $AgNO_3$ (0,02 Mol.) in W. um und säuert die Lsg. mit verd. Schwefelsäure (0,06 Mol. in 100 ccm W.) an. Farblose Prismen; swl. in h. W., ll. in verd. HNO_3. — *Na-Salz*, $AgNa \cdot C_6H_8O_4S_2, Na_2 \cdot C_6H_8O_4S_2 + 10H_2O$. Aus der S. mittels Soda in W. Tafeln; sll. in W. — *Bisäthylenthioglykolatocuprasäure*, $CuH(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C_2H_4, (HO \cdot CO \cdot CH_2S)_2C_2H_4$. Aus CuCl (0,01 Mol.) u. Äthylenthioglykolsäure (0,02 Mol.) in sd. Methylalkohol. — *Na-Salz*, $CuNa \cdot C_6H_8O_4S_2, Na_2 \cdot C_6H_8O_4S_2 + 10H_2O$. Aus der Cuprasäure mittels der berechneten Menge n. Sodalsg. oder aus einer mittels Soda neutralisierten Lsg. von Äthylenthioglykolsäure mittels CuJ. Schuppen. — *Dichloroäthylenthioglykolatodicuprasäure*, $(HO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C_2H_4, Cu_2Cl_2$. *Methylester*, $C_8H_{14}O_4S_2, Cu_2Cl_2$. Aus Äthylenthioglykolsäure in Methylalkohol mittels CuCl in konz. HCl. Farblose Krystalle F. 146—147°. — *Äthylester*, $C_{10}H_{18}O_4S_2, Cu_2Cl_2$. Aus Äthylenthioglykolsäure in A. mittels CuCl in konz. HCl. Farblose Krystalle, F. 112—114°. — *Dibromoäthylenthioglykolatodicuprasäure*, $C_8H_{10}O_4S_2, Cu_2Br_2$. *Methylester*, $C_8H_{14}O_4S_2, Cu_2Br_2$. Aus Äthylenthioglykolsäure in Methylalkohol mittels CuBr oder aus dem Äthylenthioglykolsäuremethylester mittels CuBr in einer alkoholhaltigen Bromnatriumlsg. Farblose Krystalle, F. 176—177°. — *Äthylester*, $C_{10}H_{18}O_4S_2, Cu_2Br_2$. Farblose Prismen, F. 135—136°. — *Jodoäthylenthioglykolatocuprasäure*, $(HO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S)_2C_2H_4$, CuJ. *Methylester*, $C_8H_{14}O_4S_2, CuJ$. Aus Äthylenthioglykolsäure in Methylalkohol mittels CuJ oder aus dem Äthylenthioglykolsäuremethylester mittels CuJ in konz. Jodnatriumlsg. Farblose Krystalle; wird beim langsamen Erhitzen bei 75—78° durchsichtig und zeigt das Aussehen einer sehr viscosen Fl., wird beim weiteren Erhitzen undurchsichtig und schmilzt schließlich bei 127—128°. — *Äthylester*, $C_{10}H_{18}O_4S_2, CuJ$. Aus CuJ und Äthylenthioglykolsäure in A. Farblose Blättchen; wird beim langsamen Erhitzen bei 66—69° durchsichtig und zeigt das Aussehen einer viscosen Fl., wird beim weiteren Erhitzen undurchsichtig u. schm. schließlich bei 111—112°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2029—39. 23/9. [15/7.] Lund. Univ.-Lab.)

SCHMIDT.

Henry Drysdale Dakin, *Versuche über die Umsetzung von Oxy- und Aminosäuren mit Nitrophenylhydrazin mit besonderer Rücksicht auf die Bildung von Glyoxalabkömmlingen.* (Vgl. DAKIN u. DUDLEY, Journ. of Biol. Chem. **15**. 127; **18**. 29; C. **1913**. II. 794; **1914**. II. 578.) Aus der Blaufärbung, die die Reaktionsprodd., mit h. Na_2CO_3-Lsg. u. A. gewaschen, mit NaOH und A. liefern, wird geschlossen, daß auch die folgenden SS. mit p-Nitrophenylhydrazin unter B. von Glyoxalabkömmlingen reagieren: *α-Oxybuttersäure*, *α-Oxyisobuttersäure*, *Diäthylglykolsäure*,

Weinsäure, Gluconsäure. Die Rk. blieb aus bei den Prodd. aus *Buttersäure, β-Oxybuttersäure, Isobuttersäure, α-Methoxyisobuttersäure.* Bei dem aus *Crotonsäure* entstand zwar die für Glyoxalabkömmlinge charakteristische Blaufärbung, es unterschied sich aber von ihnen dadurch, daß es leicht durch HCl zersetzt wird. — Da *Isobutylglyoxal* eine wl. Verb. mit Semicarbazid liefert, wurde versucht, ob sich diese bei längerer Einw. des Sulfats von Semicarbazid auf *Leucin* gewinnen lasse. Das gesuchte Semicarbazon konnte dabei nicht erhalten werden.

Bei Einw. von p-Nitrophenylhydrazin auf *Milchsäure* entsteht außer den früher genannten Prodd. in verhältnismäßig reichlicher Menge, sowohl in alkoh. als in wss. Lsg. Lactylnitrophenylhydrazid. Auch aus d-Milchsäure und Glykolsäure konnten die entsprechenden Verbb. erhalten werden. — *Glykolyl-p-nitrophenylhydrazid*, $CH_2(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, orangegelbe Nadeln aus A., F. 192—194°, ll. in W., swl. in Chlf. u. Bzl., beim Kochen mit SS. leicht hydrolysiert. — *i-Lactyl-p-nitrophenylhydrazid*, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, fast farblose Prismen und Platten aus A., sintert bei 162°, F. 165—167°, ll. in W., A., Aceton, wl. in Ä., Chlf. und Toluol, unl. in Leichtpetroleum. — *d-Lactyl-p-nitrophenylhydrazid*, feine Prismen, F. 161—163° nach geringem Sintern, $[\alpha]_D^{17} = -33{,}6$ bis $-34{,}5°$ in absol. A., c = 2,35.

Über die Bedingungen, unter denen die verschiedenen Substanzen bei Einw. von Nitrophenylhydrazin auf Milchsäure entstehen, wurde folgendes ermittelt: 1. Bei vorheriger völliger Neutralisation der S. durch NaOH wird kein Methylglyoxalbis-phenylhydrazon erhalten, die freie Carboxylgruppe scheint also für die B. von Methylglyoxal erforderlich. — 2. Der Zusatz von Mineralsäure in kleinen Mengen verhindert die B. des Phenylhydrazids u. vermindert etwas die Ausbeute an Glyoxalderivat, ohne die an Hydrazinosäure merklich zu beeinflussen. — 3. Werden die Substanzen in wss. Lsg. bei 37° behandelt, so begünstigt niedrige Konzentration an Milchsäure, etwa 2%, die B. des Glyoxalderivats und der Hydrazinosäure, während sie der des Hydrazids ungünstig ist; für konz. Lsgg., z. B. 10% Milchsäure, gilt das umgekehrte. — 4. Das Hydrazid konnte nicht in das Glyoxalderivat umgewandelt werden, seine B. ist also keine Vorbedingung für die des letzten. (Biochem. Journ. **10**. 313—18. Juni. [26/5.] New York. HERTER-Lab.) SPIEGEL.

N. C. Qua und **D. Mc Laren**, *Die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Oxalsäureester. Dialkyloxalate* geben bei der Einw. von wenig mehr als der berechneten Menge alkohol. KOH ein praktisch reines Kaliumalkyloxalat, in welchem das Alkyl dem als Lösungsmittel verwendeten Alkohol entspricht. Einige Löslichkeitsbestst. sind angestellt, aus denen folgt, daß die bei den angestellten Verss. erhaltenen Resultate nicht von der relativen Unlöslichkeit der möglichen Kaliumalkylsalze abhängt. Läßt man viel weniger als die berechnete Menge methylalkoholischer Kalilauge auf Diäthyloxalat einwirken, so enthält der zurückbleibende Dialkylester einen Betrag Dimethyloxalat, der vom verwendeten KOH-Gehalt der Lauge abhängt. Die Umwandlung von Diäthyloxalat in Kaliummethyloxalat verläuft zunächst unter Umwandlung in Dimethyloxalat, woraus dann Kaliummethyloxalat gebildet wird. Das Vorhandensein von Kaliumäthyloxalat in der Lsg. des Diäthyloxalats in Methylalkohol ruft keinerlei B. von Dimethyloxalat hervor. Enthält die KOH-Lsg. in Methylalkohol, KOH und Kaliummethylat, so stellt Kaliummethylat den stärkeren Faktor dar, wodurch die B. von Diäthyloxalat in Dimethyloxalat verständlich wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1803—9. September. [15/6.] Toronto, Canada. Dep. of Chem. of the Univ.) STEINHORST.

P. Pfeiffer und **J. Würgler**, *Die Beeinflussung der Löslichkeit von Aminosäuren durch Neutralsalze.* Es wurden Unterss. angestellt, wie sich die Amino-

säuren gegen Neutralsalze verhalten, und zwar am eingehendsten am *Glykokoll*, dessen Löslichkeit ganz erheblich durch Neutralsalze erhöht wird. Mit wachsender Konzentration der Salze steigen die Löslichkeitserhöhungen mehr oder weniger stark an. Bei $CaCl_2$, $SrCl_2$ u. $Ba(ClO_4)_2$ sind die Löslichkeitserhöhungen ziemlich proportional den Salzkonzentrationen; bei NaCl und $NaNO_3$ nimmt die Löslichkeit weniger stark wie die Salzkonzentration zu; KCl salzt bei großer Konz. etwas aus, bei geringer Konz. ändert es die Löslichkeit des Glykokolls kaum. Die Löslichkeitsänderungen des Glykokolls durch Neutralsalze werden durch beide Ionenarten bedingt, sowohl der Säure- als auch der Metallionen (also eine additive Ionenwrkg.). Ordnet man nämlich die Salze nach ihrer löslichkeitserhöhenden Wrkg., so ergibt sich für jedes Metallion die gleiche Reihenfolge der Säureionen, und für jedes Säureion die gleiche Reihenfolge der Metallionen. Ganz ähnliche Resultate wurden beim *d,l-Leucin* erhalten, nur daß Leucin von den Alkalihaloge-niden u. -nitraten weitgehend ausgesalzen wird. Die Erdalkalisalze erhöhen auch beim Leucin die Löslichkeit, allerdings nicht so stark. Die Löslichkeit des Leucins in W. nimmt mit steigendem $CaCl_2$-Gehalt zu; die Kurve erscheint stark abgeflacht. Die $BaCl_2$-Kurve verläuft bei höherer Salzkonzentration fast horizontal, die $SrCl_2$-Kurve besitzt sogar ein Maximum. Für NaCl u. KCl ist die aussalzende Wrkg. ziemlich proportional der Salzkonzentration, beim LiCl schwanken die Löslichkeitsänderungen um die Nullage. Die Löslichkeit normaler Aminosäuren wird durch Neutralsalze bald erhöht, bald erniedrigt. Unabhängig aber davon, ob es sich um Löslichkeitserhöhungen oder um Aussalzungen handelt, wirken die Ionen additiv u. geben für die einzelnen Aminosäuren identische Reihen. Bei den sauren Aminosäuren, wie *l-Asparaginsäure* und *d-Glutaminsäure*, geben alle geprüften Alkali- u. Erdalkalisalze Löslichkeitserhöhungen, u. zwar ergeben die Ionenreihen der Säureionen, nach ihrer löslichkeitserhöhenden Wrkg. geordnet, dieselbe Reihenfolge wie beim Glykokoll u. Leucin, die beiden Reihen (Alkali- u. Erdalkalimetalle) der Metallionen haben eine entgegengesetzte Anordnung bei gleicher Aufeinanderfolge. Diejenigen Metallionen, welche die Löslichkeit des Glykokolls am stärksten erhöhen, haben auf die Löslichkeit der Asparaginsäure den geringsten Einfluß und umgekehrt. Für die neutralen Aminosäuren ergab sich folgende Ionenreihe:

$$NO_3 > J > Br > Cl$$
$$Li > Na > K \qquad Ca > Sr > Ba,$$

für die sauren Aminosäuren:

$$NO_3 > J > Br > Cl$$
$$K > Na > Li \qquad Ba > Sr > Ca.$$

Beim Übergang von neutralen zu sauren Aminosäuren werden die Metallionenreihen umgekehrt, die Säureionenreihen bleiben erhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **97**. 128—47. 13/5. [9/3.] Chem. Univ.-Inst. Zürich.) PFLÜCKE.

Hans Euler, *Über die Löslichkeit der Aminobenzoesäuren in Salzlösungen.* Vf. weist auf eine Arbeit von LUNDÉN (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **54**. 564) hin, deren Ergebnisse mit denen der Arbeit von PFEIFFER u. WÜRGLER (vgl. vorst. Ref.) in jeder Hinsicht in Übereinstimmung steht. Die Annahme, daß es sich bei der Löslichkeitserhöhung der amphoteren Elektrolyte um doppelte Salzbildung handelt, also B. einer Verb. vom Typus $MeOOC{\cdot}R{\cdot}NH_2Cl$, dürfte durch die Arbeiten von PFEIFFER u. WÜRELER bewiesen sein. (Ztschr. f. physiol. Ch. **97**. 291—92. 14/8. [24/5.] Chem. Lab. d. Univ. Stockholm.) PFLÜCKE.

Karl Gustav Dernby, *Untersuchung über die Kinetik einer enzymatischen Hydrolyse des Glycylglykokolls.* (Vgl. S. P. L. SÖRENSEN, Compt. rend. du Lab.

de Carlsberg 8. 1; C. 1909. II. 1577.) Der Zweck der vorliegenden Arbeit war der, die Veränderungen zu ermitteln, welche die H-Ionenkonzentration im Verlaufe der Hydrolyse des Glycylglykokolls durch das im Hefepreßsaft enthaltene, dem Erepsin analoge Enzym erfährt. Die Ergebnisse waren folgende. Die enzymatische Hydrolyse des Glycylglykokolls in alkal. Lsg. bewirkt eine Abnahme der H-Ionenkonzentration, welche um so größer ist, je weiter die Rk. fortgeschritten ist. Dies rührt daher, daß das Glycylglykokoll eine größere Dissoziationskonstante K_a besitzt als das Glykokoll. Gefunden wurden für Glycylglykokoll $K_a = 3{,}3 \cdot 10^{-9}$, $K_b = 0{,}95 \cdot 10^{-11}$, für *Glykokoll* $K_a = 1{,}05 \cdot 10^{-10}$, $K_b = 1{,}7 \cdot 10^{-12}$. Was das fragliche Enzym, die Ereptase der Hefe, anlangt, so kann dasselbe als ein amphoterer Elektrolyt betrachtet werden, welcher eine Dissoziationskonstante von annähernd $10^{-7{,}2}$ besitzt; seine Wirksamkeit wird also erheblich von den Veränderungen beeinflußt, welche die H-Ionenkonzentration der Fl. erfährt. Aus diesem Grunde ist es ebenso wichtig, während der Hydrolyse die H-Ionenkonzentration konstant zu erhalten, wie die Temp. nicht zu ändern. Dies wurde durch einen Zusatz von primären und sekundären Phosphaten zu den Versuchsflüssigkeiten erreicht.

Bei konstanter H-Ionenkonzentration, welche größer als das Optimum ist, wirkt das Enzym praktisch wie ein rein chemischer Katalysator, vorausgesetzt, daß die Hydrolyse nach der Gleichung der monomolekularen Rkk. verläuft. Dies ist aber nur so lange zutreffend, als die Enzymkonzentration im Verhältnis zur Konzentration des zu hydrolysierenden Körpers groß genug ist, um die Autodigestion des Enzyms vernachlässigen zu können. Wenn die Enzymkonzentration gering ist, so verläuft die Hydrolyse mit geringerer Geschwindigkeit, als der monomolekularen Gleichung entspricht. Das Dipeptid übt eine schützende Wrkg. auf das Enzym aus, und die Autodigestion des Enzyms hängt wesentlich von der Konzentration des zu hydrolysierenden Körpers ab.

Das Spaltungsprod., das Glykokoll, übt ebensowenig wie die Ionen K, Na, Cl, Br, F, SO_4 und NO_3 in verd. wss. Lsg. einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, während das Ion ClO_3 die Enzymwrkg. zu hemmen scheint, und das Ion CN als starkes Gift wirkt. (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **11**. 263—95. [1/11. 1915.] Carlsberglab. und Stockholm. NOBEL-Inst.) DÜSTERBEHN.

H. Pellet, *Über die vollständige Zerstörung der Pentosen im Verlaufe der alkoholischen Gärung.* Unterwirft man ein Gemisch von 200 g Zuckerrübenmelasse (90—100 g Saccharose) und 5—10 g Hefe pro l in Ggw. von 1—2 g *Arabinose* oder *Xylose* bei 28—32° der alkoh. Gärung, so kann man nach beendigter Gärung (48—60 Stdn.) einen Verlust von 10—20% an Pentose feststellen. Setzt man aber der Fl. (bei 28—32°) nach dieser Zeit pro Tag 5 g frische Hefe zu, so beobachtet man, daß die Pentosen weiter abnehmen und nach 3—4 Tagen völlig verschwunden sind. Die gleichen Erscheinungen spielen sich ab, wenn man Lsgg. von reiner Arabinose oder Xylose verwendet, denen lediglich die für die Hefe notwendigen Nährstoffe zugesetzt worden sind. Kürzt man aber die Einwirkungsdauer der Hefe ab, indem man so viel Hefe verwendet, daß die alkoh. Gärung in 24 Stdn. abgelaufen ist, so findet man die gesamte Pentosemenge unverändert wieder. Dies ist der Fall, wenn man auf 100 g Zuckerrübenmelasse (45—50 g Saccharose) pro l 50 g Hefe verwendet. — Bestimmt man die Pentosen durch Reduktion bei 63—65° (Innentemp.) nach der Methode des Vfs. (MAQUENNE, C. r. d. l'Acad. des sciences **162**. 145; C. **1916**. I. 1129), so muß man die Erhitzungsdauer auf ½ Stde. verlängern.

Bei Rohrzuckermelassen, welche rascher vergären als Rübenzuckermelassen, muß die Operation bereits nach 6, spätestens nach 12 Stdn. abgebrochen werden, wenn die Fl. noch eine geringe Menge nicht vergorenen Zuckers enthält. — Mit

Hilfe der obigen Arbeitsweise konnte Vf. feststellen, daß die *Zuckerrübenmelasse* keine Pentosen in merklicher Menge enthält, daß sich dagegen in der *Rohrzuckermelasse* ein reduzierender, von der Arabinose und Xylose verschiedener Körper befindet, welcher von der Hefe selbst bei längerer Einw. nicht angegriffen wird. Wahrscheinlich handelt es sich hier um *Glutose*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 274—76. [11/9.*].) DÜSTERBEHN.

C. S. Hudson und **Ralph Sayre**, *Die optischen Drehungskräfte einiger acetylierter Derivate der Maltose, Cellose und Lactose.* Es sind die numerischen Beziehungen der Drehungskräfte der Heptacetate von Methylmaltosid u. Methylcellosid, sowie von Maltose, Cellose u. Lactose besprochen. — *Heptacetylmethylmaltosid.* In der Acetobrommaltose (DALE, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2745; C. **1916**. I. 603) wird Br durch Methoxyl ersetzt. Aus A. bis zur konstanten Drehung umkrystallisiert. F. 125° (unkorr.) $[\alpha]_D^{20} = +53{,}5°$ (1,5781 g Substanz in 50 ccm Chlf Rechtsdrehung 6,75° im 40 cm Rohr.) — *Heptacetylmethylcellosid*, F. 187° (unkorr.) $[\alpha]_D^{20} = -25{,}1°$ (1,4962 g in 50 ccm Chlf. Linksdrehung 3,00° im 40 cm Rohr). — *Maltoseheptacetat.* Aus Acetylbrommaltose durch Schütteln mit Ag_2CO_3 in Aceton. Nach siebzehnmaligem Umkrystallisieren ist die Drehung konstant. F. 181° (unkorr.) $[\alpha]_D^{20} = +67{,}8°$ in Chlf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2537; C. **1910**. II. 1458). In Chlf., sowie in Acetylentetrachlorid ist Mutarotation festgestellt, in fünf Wochen wird die Drehung auf +110° erhöht. — *Celloseheptacetat.* Es wird 18 mal aus Chlf. durch Ä.-Zusatz ausgefällt. F. 204° (unkorr.) $[\alpha]_D = -2{,}4°$, ist nicht konstant. In Chlf. tritt Mutarotation ein. Die Drehung des Gleichgewichts ist +22,6°. — Neu hergestellt ist *Lactoseheptacetat*, $C_{26}H_{36}O_{18}$. Acetobromlactose wird durch Einw. von Brom in Essigsäureanhydrid erhalten. Die Acetonlsg. dieser Verb. wird mit Ag_2CO_3 geschüttelt. Nach dem Filtrieren wird eingeengt und mit Ä. ausgefällt. Zur Reinigung wird die Chlf.-Lsg. mit Ä. ausgefällt. Schöne, durchsichtige Prismen, zuweilen einen halben Zentimeter lang. Durch 20maliges Fällen wird die Drehung von +12 auf −0,3° reduziert, ohne eine Konstanz zu erreichen. F. 83° (korr.). In Chlf. tritt Mutarotation ein, die Drehung steigt auf +52,8°. (Journ. Amerc. Chem. Soc. **38**. 1867—73. September. [8/7.] Washington, U. States. Depl. of Agriculture, Bureau of Chem. Carbohydrate Lab.) STEINHORST.

A. Heiduschka und **H. Zirkel**, *Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Lactose, Maltose und Saccharose.* H. OPPERMANN und R. GOEHDE (Engl. Pat. 6653 vom 13/3. 1897) wollen eine Formaldehydzuckerverb. von der Formel $C_{12}H_{21}O_{10} \cdot CH_2O + xH_2O$ erhalten haben, während P. ROSENBERG (DRP. Nr. 189036) eine Verb. von der Zus. $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O \cdot 5\,CH_2O$ beschreibt. Bei der Nachprüfung der sich widersprechenden Literaturangaben und einem eingehenden Studium der Einw. des Formaldehyds auf die genannten Zuckerarten ergab sich folgendes. — 1. Nach den Darstellungsvorschriften von OPPERMANN und GOEHDE, sowie ROSENBERG können Formaldehydbiosen, die den von den genannten Autoren beigelegten Formeln entsprechen, nicht erhalten werden. — 2. Aus den Formaldehydbiosen läßt sich in wss. Lsg. ohne weiteres der gesamte Formaldehydgehalt mit Hilfe der Sulfitmethode nach AUERBACH und der Zucker auf polarimetrischem Wege quantitativ bestimmen. — 3. Durch Änderung der Mengenverhältnisse von Zucker und Formaldehyd bei der Darst. von Formaldehydbiosen lassen sich Prodd. von bestimmter Zus., d. h. Prodd. mit dem einfachen oder multiplen ganzzahligen Verhältnisse ihrer Mol.-Geww. nicht erhalten, sondern nur Präparate mit beliebigem Formaldehydgehalt bis zur Maximalgrenze von ca. 39%; bei den noch höher prozentigen Präparaten scheidet sich Paraformaldehyd ab. — 4. Präparate mit höherem Formaldehydgehalt, in W. gel. und im Vakuum eingedampft, ergaben immer Prodd. mit

niedrigerem Formaldehydgehalt. — 5. Die Formaldehydaufnahmefähigkeit ist b den einzelnen Biosen verschieden; sie ist am größten bei der Saccharose, a kleinsten bei der Maltose.

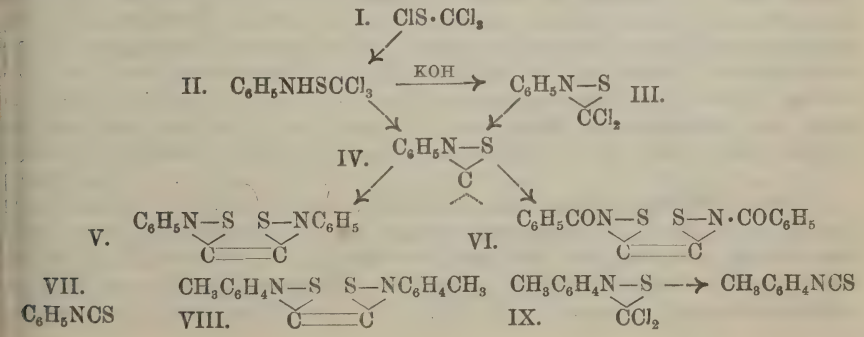
6. Aus verdünnteren Formaldehydlsgg. wird relativ mehr Formaldehyd vo den Biosen aufgenommen als aus konzentrierteren. — 7. Die Alkohollöslichke der Formaldehydbiosen ist abhängig von dem sich abspaltenden Formaldehyd un keine besondere Eigenschaft der Formaldehydbiosen. — 8. Auf vorliegende Ver hältnisse ist die VAN BEMMELENsche Adsorptionsformel $\frac{C_\omega^n}{C_\lambda} = K$ nicht anwend bar. — 9. Die D. und namentlich die Viscosität wss. Formaldehydlsgg. nimm nicht proportional ihrer Konzentration zu, was mit AUERBACHS Verss. überein stimmt. — 10. Die Formaldehydaufnahmefähigkeit der hier angewandten Biose steigt in derselben Reihenfolge wie die D. und Viscosität der gleichprozentige wss. Bioselsgg., d. h. sie ist am kleinsten bei der Maltose, am größten bei de Saccharose. — 11. Die Ähnlichkeit der Kurven mit C_λ als Abszisse und C_ω al Ordinate bei allen 3 Biosen mit den Windungen der Kurven aus der D. und Vis cosität der Formaldehydlsgg. deutet darauf hin, daß sich hier Formaldehyd i fester Lsg. mit den Biosen befindet, insbesondere spricht der Umstand dafür, da sich die erstgenannten 3 Kurven mehr oder minder einer Geraden nähern. Di Abweichungen der Kurven von einer Geraden ließen sich gut in Einklang bringe mit den Ansichten AUERBACHS, der diese Unebenheiten mit dem verwickelte Gleichgewicht von Formaldehyd in wss. Lsg. erklärt. (Arch. der Pharm. 254 456—80. 12/9.; 481—87. 16/10. [Juli.] Würzburg.) DÜSTERBEHN.

H. C. Sherman und **P. W. Punnet**, *Über die Produkte, die bei der Einwir kung gewisser Amylasen auf lösliche Stärke gebildet werden, unter besonderer Berück sichtigung der Bildung von Glucose. Pankreasamylase* sowohl in der Handelsform sowie in gereinigter Form (SCHLESINGER, Americ. Journ. Chem. Soc. **34**. 1105 C. **1912**. II. 1035) ergibt bei der Einw. auf l. Stärke Werte für gebildeten redu zierenden Zucker höher als für den berechneten Maltosegehalt, so daß wahrschein lich in geringer Menge Glucose gebildet wird. Der Osazonnachweis der Glucose gelang nicht. Auch bei der Einw. von *Malzamylase*, entweder in Form von Malz extrakt oder gereinigter Malzamylase ergibt ebenfalls Maltose, die geringe Menge von Glucose enthalten dürfte. *Takadiastase* und *Amylase* aus Aspergillus oryzae ergeben etwas größere Glucosemengen, aber auch in diesem Falle ist Maltose das Hauptprodukt. Die untersuchten Amylasen ergeben größere Mengen von Dextrin Wahrscheinlich sind Dextrin, Maltose und Glucose nicht die einzigen Reaktions produkte der Amylasewrkg. auf die l. Stärke. Aus den angestellten Verss. folgt, daß die Ausbeute an Maltose so vorherrschend ist, daß die reduzierenden Zucker, wie üblich, als Maltose berechnet werden können. (Americ. Journ. Chem. Soc. **38**. 1877—85. September. [22/6.] New York, Columbia Univ. Dept. of chem. Lab. of Food Chemistry.) STEINHORST.

H. C. Sherman und **J. C. Baker**, *Untersuchungen über die Verwendung von Stärke als Substrat für die Enzymwirkung.* Verteilungen von Handelskartoffelstärke oder von gereinigter *Kartoffelstärke* in W., die geringe Mengen eines Elektrolyts (NaCl) enthalten, sind durch Zentrifugieren in eine schwerere, sehr viscose, opa lescente Schicht, die die reichlichere, weniger l. Komponente der Stärke (MEYERS α-Amylose, MAQUENNES Amylopectin) enthält, und eine leichtere, durchsichtige Lsg., die die weniger reichliche, leichter l. Komponente (MEYERS β-Amylose, MAQUENNES Amylose) enthält, zerlegt worden. Bei der Bezeichnung der beiden Hauptbestand teile (oder Derivate) der Stärke ist die Terminologie MEYERS (Unterss. über Stärke-

körner) der von MAQUENNE u. ROUX (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 1303; C. **1905**. II. 760; Ann. Chim. et Phys. [8] **9**. 179; C. **1906**. I. 550) vorzuziehen, u. zwar nicht nur aus dem Grunde der Priorität, sondern weil dieselben dem Amylaseverhalten nach dem heutigen Stande der Kenntnis am besten Rechnung tragen. Die Trennung der beiden Komponenten wird nicht quantitativ erreicht. *Pankreasamylase*, sowohl die Handelsware wie das gereinigte Produkt, produzieren aus β-Amylase schneller reduzierenden Zucker, als aus α-Amylase, im Autoklaven behandelter Stärke oder LINTNERscher l. Stärke. Nicht nur die B. von Maltose ist bei Verwendung von β-Amylase größer, sondern auch die Reaktionsgeschwindigkeit ist höher. Gereinigte *Malzamylase* zeigt anfänglich eine größere Maltose-B. aus α-Amylase als aus β-Amylase. Bei fortschreitender Rk. wird die Wrkg. umgekehrt. Im Autoklaven behandelte Stärke sowie LINTNERs l. Stärke verhalten sich analog α-Amylase. *Amylase* aus Aspergillus oryzae bilden aus LINTNERs l. Stärke, im Autoklaven behandelter Stärke, und α-Amylase Maltose in gleicher Menge, aus β-Amaylse in etwas höherem Betrag. Stellt man die Wrkg. vergleichbarer Mengen dieser drei verschiedenen Amylasen zusammen, so scheinen die aufeinanderfolgenden Stadien der β-Amlase und deren Produkte mit verschiedenen Geschwindigkeiten katalysiert zu werden. Die Zeitkurve für Pankreasamylase ist praktisch logarithmisch bis zur Produktion von $^3/_4$ der theoretischen Maltosemenge, während über diesen Punkt hinaus die Rk. langsamer verläuft. Verglichen mit diesem Ergebnis, ist die katalytische Wrkg. der Amylase aus Aspergillus oryzae in den früheren Stadien weniger ausgesproahen als in den späteren Stadien, während gereinigte Malzamylase in den früheren Stadien im Gegensatz zu den späteren weniger wirksam ist. Bei der α-Amylasehydrolyse zeigen die untersuchten drei Amylasen ausgesprochenere katalytische Wrkgg. auf die früheren als auf die späteren Stadien. Stärkepasten, die bei niederen Temp. (65—80°) hergestellt sind, im Autoklaven behandelte Stärke, sowie LINTNERs l. Stärke ähneln in ihrem Verhalten der α-Amylase, und zwar deshalb, weil α-Amylase der Hauptbestandteil dieser Stärkeformen ist. Bei der Verwendung dieser vier Stärkepräparate ergeben sich verschiedene Verhältnisse der amyloklastischen zu den zuckerbildenden Kräften. (Americ. Journ. Chem. Soc. **38**. 1885—1904. September. [24/6.] New York, Columbia Univ. Dept. of Chem., Lab. of Food Chemistry.) STEINHORST.

Treat B. Johnson und **E. Heaton Hemingway**, *Untersuchungen über Thiocyanate und Isothiocyanate.* Teil X. *Die Verwendung von Tetrachlormethylmercaptan zur Herstellung von Alkylisothiocyanaten.* (Teil IX: S. 1002.) *Tetrachlormethylmercaptan*, $ClS \cdot CCl_3$, gibt mit Aminen unter Abspaltung von HCl Sulfamide z. B. mit Anilin *Sulfanilid* (RATHKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 397) mit Dimethylanilin Methylviolett (Farbenfabriken vorm. BAEYER & Co., Ber. Dtsch. Chem.



Ges. **18**. 679; DRP. 32829 [1885]). Durch Erwärmen ergeben die Sulfanilide de allgemeinen Formel $RNHSCCl_3$ unter Abspaltung von HCl Isothiocyanate nebe anderen sekundären Prodd. Der Rk.-Verlauf ist wahrscheinlich der umstehende.

Aus Trichlormethylsulfanilid resultiert Phenylisothiocyanat (VII.), sowie ein polymere Modifikation desselben (V.), wahrscheinlich ist Benzoylisothiocyanat C_6H_5CONCS (MIQUEL, Ann. Chim. [5] **11**. 303) in der polymeren Modifikation ei Derivat des gleichen Typs (VI.). Was die B. der polymeren Modifikation anbe langt, so ist die B. erklärlich aus dem cyclischen Derivat (III.) durch Cl_2-Ab spaltung und Verkettung der beiden freien Radikale (IV.). Die Unterss. soller fortgesetzt werden.

Experimenteller Teil. Tetrachlormethylmercaptan gibt mit Anilin, p- und o-Toluidin: *Trichlormethylsulfanilid*, $Cl_3C \cdot SNHC_6H_5$, *Trichlormethyl-o-sulftoluid* $Cl_3CSNHC_6H_4CH_3$, und *Trichlormethyl-p-sulftoluid*, $Cl_3CSNHC_6H_4CH_3$. Aus PAe farblose Krystalle vom F. 72°. Bei 145° tritt Zers. unter heftigem Schäumen ein. — *Cyclisches Dichlormethylenphenylimidsulfid* (III.). B. durch Einw. von alkoh. KOH auf Trichlormethylsulfanilid in k. Ä. Prismen vom F. 140°. — *Cyclisches Dichlormethylen-p-tolylimidsulfid*, $C_8H_7NSCl_2$. B. analog aus Trichlormethyl-p-sulftoluid. Aus Ä. farblose Nadeln, die sich bei 145° mit explosivartiger Heftigkeit zersetzen. — *Cyclisches Dichlormethylen-o-tolylimidsulfid*, $C_8H_7NSCl_2$. Analog hergestellt. Aus Ä. prismatische Blöcke vom F. 112°. Bei 145° tritt heftige Zers. unter Gasentw. ein. — *Phenylisothiocyanat* resultiert aus Trichlormethylsulfanidid beim Erwärmen auf 125—130° (1 Stde.). Der symm. Diphenylharnstoff hat den F. 153°. Nebenbei wird ein brauner Rückstand gebildet, der wahrscheinlich ein Polymeres, $(C_7H_5NS)_n$ = (V.), darstellt. Bei 140° wird ein Teer gebildet, der sich über dieser Temp. zersetzt. — *p-Tolylisothiocyanat*, $CH_3C_6H_4NCS$. B. analog. Mit W.-Dampf rektifiziert, Kp. 234—238°, mit Anilin resultiert der symm. Phenyl-p-tolylthioharnstoff aus A. vom F. 143°. Mit p-Toluidin resultiert symm. Ditolylthioharnstoff vom F. 181°. Der Rückstand besteht aus einem *Polymeren* des *p-Tolylisothiocyanats*, $(C_8H_7NS)_n$ = (VIII.). Unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, bei 300° tritt kein Schmelzen ein. — *o-Tolylisothiocyanat*, $CH_3C_6H_4NCS$. B. analog der p-Verb. Symm. Phenyl-o-tolylthioharnstoff aus A., F. 140—141°. — *p-Tolylisothiocyanat* resultiert auch durch Erwärmen des cyclischen Dichlormethylen-p-tolylimidsulfids auf 145° (IX.) neben der polymeren Form. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1860—67. September. [7/7.] New Haven. Conn. YALE Univ. SHEFFIELD Chem. Lab.) STEINHORST.

Arthur James Ewins, *Bemerkung über die Isolierung von Methylguanidin nach der Silbermethode.* Bei dem Verf. KUTSCHERS zur Isolierung der Purinbasen wurden in menschlichen Harnen auffallend hohe Mengen Methylguanidin gefunden. Da die B. dieser Substanz aus Kreatinin unter den bei dem Verf. herrschenden Bedingungen möglich erschien, wurden Lsgg. von reinem *Kreatinin* mit überschüssigem $AgNO_3$ und $Ba(OH)_2$ behandelt. Dabei entstand Methylguanidin um so reichlicher, je länger und bei je höherer Temp. die Reagenzien einwirkten. Bei 1-stünd. Erhitzen im Wasserbade ist die Umsetzung nahezu quantitativ und vielleicht die geeignetste zur Darst. des Methylguanidins. (Biochem. Journ. **10**. 103 bis 107. März. [30/2.] Abt. f. Biochem. u. Pharmak. d. Medical Research Committee.) SPIEGEL.

Robert Meldrum, *Benzol: sein Erstarrungs- und Schmelzpunkt.* Die Reinheit des Bzl. wurde bestimmt, indem man 250 ccm bei einer Zimmertemp. von 3° während 24 Stdn. erstarren ließ und dann den noch fl. Teil von etwa 20 ccm abgoß. E. ergab sich dabei zu 3,92—3,95°, F. zu 4,0°. Die beim Abkühlen von Bzl. entstehenden Krystalle zeigten E. 5,60° u. F. 5,70°. Die Beistst. von E. u. F. wurden

n Reagensgläsern von 6 Zoll Länge und $^3/_4$ Zoll Durchmesser ausgeführt, das Thermometer diente zugleich zum Rühren. Zur Best. von F. wird empfohlen, 20 ccm Bzl. auf $-10°$ abzukühlen, bis alles fest, dann wieder zur Hälfte zu schmelzen u. umzurühren; die Temp. blieb dabei $^1/_4$ Stde. beständig bei 4,0°. E. wurde nach dem Erstarrungsverf. (vgl. Vf., Chem. News **112**. 259; C. **1916** I. 1235) bestimmt. Die Benzolkrystalle geben Kp. 80,05—80,15°. Es scheint, daß Bzl. oberhalb F. in mehreren Modifikationen, darunter in einer kolloidalen, vorkommen kann. Dieses Vorkommen in mehreren Modifikationen ist die Hauptursache für Schwankungen in den Werten der Kennzahlen (E., F., Kp.) des Bzls. Es scheint auch, daß die geschmolzenen Krystalle, wenn sie in geschmolzenem Zustande aufbewahrt werden, geringere Werte für F. zeigen, als die Krystalle als solche. (Chem. News **113**. 266—67. 9/6.) RÜHLE.

E. Noelting und **A. Kregczy**, *Über die Nitrierung des Diäthylbenzylamins.* Das Diäthylbenzylamin liefert bei der Nitrierung in Ggw. von konz. H_2SO_4 etwa 35—40% m-, 40—45% p- u. 15—20% o-Nitroderivat. Die 3 Isomeren lassen sich durch fraktionierte Dest. im Vakuum oder mit Hilfe ihrer Pikrate voneinander trennen. $Kp._{42}$ des o-Nitroderivates 175—177°, des m-Nitroderivates 206—208°, des p-Nitroderivates 219—221°. Das Pikrat des o-Nitroderivates schm. bei 117°, dasjenige des m-Nitroderivates bei 161°, dasjenige des p-Nitroderivates bei 131°. 100 g der bei 16° gesättigten Lsg. der Pikrate in 96%ig. A. enthalten 0,235 g m-, 0,564 g p- u. 1,370 g o-Nitroderivat. Das Diäthylbenzylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, erhält man durch 1-stünd. Erhitzen von 1 Mol. Benzylchlorid mit 2 Mol. Diäthylamin im Rohr auf 100°, Kp. 211—212°. Die Nitrodiäthylbenzylamine sind gelbe Fll. von charakteristischem Geruch nach Häringslake, swl. in W., ll. in den organ. Lösungsmitteln; die Salze sind mit Ausnahme der Pikrate ll. Zur Nitrierung des Diäthylbenzylamins löst man 30 g des letzteren in 300 g konz. H_2SO_4 und trägt in diese Lsg. bei einer 5° nicht übersteigenden Temp. 12 g 95%ig. HNO_3 tropfenweise ein, überläßt das Gemisch einige Zeit bei gewöhnlicher Temp. sich selbst und gießt auf Eis. — Die Trennung der 3 Isomeren ist ohne praktischen Wert, da die Darst. der reinen Prodd. leichter über die 3 Nitrobenzylchloride erfolgt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 335—38. Sept. [26/6.].) DÜSTERBEHN.

E. Noelting und **A. Kregczy**, *Über einige sich von den Aminodiäthylbenzylaminen ableitende Farbstoffe.* Die aus Pikrylchlorid und Anilin oder Toluidin entstehenden sauren Farbstoffe werden von der tierischen Faser nur schwierig und von gebeizter Baumwolle garnicht fixiert, während die aus Pikrylchlorid und den Aminodiäthylbenzylaminen erhältlichen Farbstoffe tannierte Baumwolle anfärben. Die Aminodiäthylbenzylamine gewinnt man aus den entsprechenden Nitrokörpern (s. vorsteh. Ref.) durch Reduktion mittels Zn oder Fe u. Essigsäure, es sind farblose, stark basische Fll., welche unter vermindertem Druck unzers. sd., mit Mineralsäuren ll. Salze und mit 1 und 2 Mol. Pikrinsäure gut krystallisierende Pikrate bilden. *o-Aminodiäthylbenzylamin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, $Kp._{42}$ 153—155°; F. des orangegelben Monopikrats 143—144°, des gelben Dipikrats 135°. — *m-Aminodiäthylbenzylamin*, $Kp._{42}$ 167—168°; F. des orangegelben Monopikrats 142°, des gelben Dipikrats 148°. — *p-Aminodiäthylbenzylamin*, $Kp._{42}$ 165—166°; F. des orangegelben Monopikrats 109—110°, des gelben Dipikrats 130°. — *o-Pikrylaminodiäthylbenzylamin*, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, schwarze Krystalle, F. 131°, unl. in W., l. in A., unl. in wss. NH_3, wl. in wss. Natronlauge, ll. mit gelber Farbe in alkoh. NH_3 und Natronlauge, ll. in Mineralsäuren und Essigsäure. Pikrat, F. 208°. — *p-Pikrylaminodiäthylbenzylamin*, orangegelbe Krystalle, F. 102—103°, unl. in W., l. in wss. und alkoh. NH_3 und Natronlauge, ll. in Mineralsäuren und Essig-

säure. Pikrat, F. 183°. — Diese Farbstoffe färben Seide, Wolle und tanniert Baumwolle, und zwar das o-Derivat in orangegelben, das p-Derivat in goldgelbe Tönen.

Das aus Fluoresceinchlorid und Toluidin erhältliche Rhodamin ist in W. un Ersetzt man das Toluidin durch Aminodiäthylbenzylamin, so gelangt man zu der *Rhodamin*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot C \lessgtr \begin{matrix} C_6H_3NH[C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2] \\ C_6H_3NH[C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2] \end{matrix} \gtrless O \cdot Cl$, welches in W. ist und Seide, Wolle und tannierte Baumwolle in rotstichigen, violetten Töne anfärbt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 338—41. Sept. [23/6.].) DÜSTERBEHN

A. F. H. Lobry de Bruyn, *Quantitative Untersuchungen über die Nitrierun der drei Chloracetanilide mit Salpetersäure und der drei Chloraniline in schwefe saurer Lösung.* Auf Veranlassung von HOLLEMAN untersuchte Vf. den Einflu der Cl- und NH_2-Gruppe auf den Eintritt der NO_2-Gruppe in das Chloranilir Nitrierung von p-Chloracetanilid. — *p-Chloracetanilid*, E. 178,2°. — *2-Nitro 4-chloranilin*, erhalten durch 12-stündiges Erhitzen von Nitro-p-dichlorbenzol mit 4-r alkoh. NH_3 auf 200°; E. 115,7° (aus 50%ig. A.). — *2-Nitro-4-chloracetanilid*, erhalte durch Nitrierung von p-Chloracetanilid; Krystalle aus 50%igem A., F. 103°. — *3-Nitro-4-chloranilin*, erhalten durch Einw. von HNO_3-H_2SO_4 auf p-Chloranilin i konz. H_2SO_4 unter Kühlung; E. 102,7° (aus 50%ig. A.). — *3-Nitro-4-chloracetanilid* F. 151,5°. — *2,6-Dinitro-4-chloracetanilid*, B. durch Nitrieren von p-Chloracetanili mit reiner HNO_3 unter Kühlung; gelbe Nadeln aus Eg.; F. 215° (korr.). — Eutek tischer Punkt der Schmelzkurve *o Nitro- und m-Nitro p-chloranilin* 73,6°. — Be der *Nitrierung von p-Chloracetanilid* bei —10° bildet sich ausschließlich *o-Nitro-p chloracetanilid*. — Nitrierung von o-Chloracetanilid. — *o-Chloracetanilid* E. 86,7° (aus 50%ig. A.). — *1,2,4-Nitrochloracetanilid*, erhalten durch 48stündige Erhitzen von 1,2,Dichlor-4-nitrobenzol mit alkoh. NH_3 auf 190° u. Acetylieren de gebildeten *1,2,4-Nitrochloranilins* (E. 107°) mit der ber. Menge Acetanhydrid in Ggw von konz. H_2SO_4; E. 141,9° (aus 50%ig. A.); läßt sich im Vakuum (1 mm) unzers destillieren. — *Nitrochloracetanilid-1,2,5*, F. 156° (aus 50%igem A.); hellbraun Krystalle. — *Nitrochloranilin-1,2,6*, erhalten durch Erhitzen von Dichlornitrobenzol 1,2,3 mit alkoh. NH_3 auf 180°; F. 76° (aus 50%ig. A.). — *Acetylverb.*; E. 192,2 (aus 60%igem A.). Die Nitrierung von o-Chloracetanilid bei —10° ergab 59,1% *4-Nitro-2-chlor-*, 39,2% *6-Nitro-2-chlor-* und 1,7% *5-Nitro-2-chloracetanilid*. — Nitrierung von m-Chloracetanilid. — *m-Chloracetanilid*; E. 76,8°, F. 79 (aus 50%ig. A.). — *Nitrochloracetanilid-1,3,4* erhalten durch Nitrieren von m-Chlor acetanilid nach BEILSTEIN und KURBATOW (LIEBIGs Ann. **182**. 105); zur Trennun der gebildeten Isomeren 1,3,4 u. 1,2,6 eignet sich Bzl, (1,3,4 ist fast unl. in Bzl.) gelbe Nadeln aus 50%ig. A.; E. 144°; F. 145°. — *Nitrochloracetanilid-1,3,6*, er halten durch Acetylieren von *Nitrochloranilin-1,3,6* (F. 123,5°); F. 119° (aus verd A.); E. 117,4°. — Die Nitrierung von m-Chloracetanilid bei —10° ergab 44,2% *1,3,6-* und 55,8% *1,3,4-Chlornitroacetanilid*. — Die Nitrierung von p-Chlor anilin in konz. H_2SO_4-Lsg. mit HNO_3+H_2SO_4 bei —20° ergab 98,2% *m-Nitro-p chloranilin* und 1,8% *o-Nitro-p-chloranilin*. — o-Chloranilin lieferte unter denselbe Bedingungen ausschließlich *p-Nitro-o-chloranilin*. — *Nitrochloranilin-1,3,4*, E. 157,8° — *Nitrochloranilin-1-3-6*, E. 126,5°. — Die Nitrierung von m-Chloranilin ergal 59% *1,3,6-*, 39% *1,3,4-* und 2% *1,3,5-* + *1,3,2-Nitrochloranilin*. (Rec. trav. chim Pays-Bas **36**. 126—66. [3/5.] Organ.-chem. Lab. Univ. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

Anukul Chandra Sircar, *Die Beziehung zwischen der chemischen Konstitution und Farbe der Azoverbindungen.* Die von HEWITT und MITCHELL (Journ. Chem Soc. London **91**. 1251; C. **1907**. II. 1076) für die Farbtiefe der Azoverbb. gegeben

rklärung steht im Widerspruch zu den Tatsachen (vergl. auch BALY, TUCK, ARSDEN, Journ. Chem. Soc. London **97**. 1494; C. **1910**. II. 1044). Als erste Beingung für eine tiefe Farbe muß die erfüllt sein, daß die auxochrome Gruppe in nem Naphthalinkern steht, und zwar möglichst in o-Stellung zur Azogruppe. So eben Azonaphthole rote Färbungen, während isomere Azophenole gelb oder orange irben. Aus der Prüfung der Konstitutionen läßt sich nun die Regel herleiten, daß ie Farbe um so tiefer ist, je länger die ununterbrochene Kette von abwechselnd nfachen und doppelten Bindungen auf dem längsten Wege vom Auxochrom zur zogruppe ist. Ein Beweis hierfür liegt darin, daß die Azotetrahydro-4-naphthole der Farbe den Azophenolen nahestehen. Ferner färben die 1-Azo-4-anthrole tviolett, die Azoanthranole aber gelb; die letzteren sind also den orange färbenn Azo-α-naphtholen ähnlich. Der Naphthalinkern ist für eine tiefe Farbe nicht twendig, er schafft aber eine günstige Bedingung für eine lange Kette von einchen und doppelten Bindungen.

Experimentelles. Bei der selektiven Hydrolyse des Nitrierungsprod. von cet-α-naphthalid erhält man ein Gemisch von *4-Nitro-α-naphthylamin* u. 2-Nitroetat-α-naphthalid, von denen das erstere beim Diazotieren in Lsg. geht. — *Nitronaphthalin-1-azophenol*, $C_{16}H_{11}O_3N_3 = NO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, aus diazotiertem 4-Nitro-α-naphthylamin u. Phenol in Alkali, rötliche Nadeln aus verd. A., .182—183°, l. in A., Eg., Bzl., wl. in Ä., Chlf., unl. in W., k. Alkali, färbt Wolle ellgelb. — *4-Nitronaphthalin-1-azosalicylsäure*, $C_{17}H_{11}O_5N_3 = NO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot N_2 \cdot C_6H_3$)H)·CO_2H, aus diazotiertem 4-Nitro-α-naphthylamin und Salicylsäure in Alkali, elbrote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 222—223° nach dem Erweichen bei 199—200°, l. in A., Bzl., Chlf., Ä., Eg., unl. in W., k. verd. Alkali, färbt Wolle orangegelb. — *p-Sulfobenzol-1-azo-1',2',3',4'-tetrahydro-4-naphthol*, $C_{16}H_{16}O_4N_2S$, aus diazotierter ılfanilsäure und 1',2',3',4'-Tetrahydro-α-naphthol in Alkali, orange Nadeln, aus der sg. des Na-Salzes durch HCl abgeschieden, l. in W., A., Eg., fast unl. in PAe., zl., Chlf., färbt voll gelb. — *p-Nitrobenzol-1-azo-1',2',3',4'-tetrahydro-4-naphthol*, $_{16}H_{15}O_3N_4$, aus diazotiertem p-Nitroanilin und 1',2',3',4'-Tetrahydro-α-naphthol in lkali, orange Prismen aus Amylalkohol, F. 217° nach dem Erweichen bei etwa)5°, l. in A., Bzl., Chlf., Eg., unl. in W., PAe., färbt Wolle gelb. — *p-Brombenzol-azo-1',2',3',4'-tetrahydro-4-naphthol*, $C_{16}H_{15}ON_2Br$, aus diazotiertem p-Bromanilin ıd 1',2',3',4'-Tetrahydro-α-naphthol in Alkali, orangegelbe Nadeln aus verd. A., .147—148,5°, l. in Eg., Bzl., Chlf., Ä., fast unl. in W., PAe., färbt Wolle gelb.

Anthrachinon-α-monosulfosäure, aus Anthrachinon und rauchender H_2SO_4 mit —30% SO_3. — *Anthracen-α-monosulfosäure*, aus dem K-Salz der Anthrachinon-monosulfosäure, Zn-Staub u. NH_3 in 30 Min. — *α-Anthrol*, aus 2 g anthracen-α-onosulfosaurem K und 10 g KOH bei 250—260° in 25 Min., gelblichweiße Tafeln ıs verd. A., F. 152°. — *Benzol-1-azo-4-anthrol*, $C_{20}H_{14}ON_2$, aus diazotiertem Anilin ıd α-Anthrol in A., violettrote Nadeln aus Bzl., F. 234—235° (Zers.), l. in A., ılf., Bzl., Eg., Ä., unl. in W., PAe., wss. KOH, l. in alkoh. KOH, färbt Wolle tviolett. — *p-Brombenzol-1-azo-4-anthrol*, $C_{20}H_{13}ON_2Br$, mkr., dunkelrotviolette adeln aus Xylol, F. 248—249° (Zers.), l. in A., Eg., Bzl., Chlf., unl. in W., wss. OH, l. in alkoh. KOH, färbt Wolle rotviolett. — *p-Nitrobenzol-1-azo-4-anthrol*, $_6H_{13}O_3N_3$, dunkelrotes Pulver, aus Nitrobenzol durch PAe. gefällt, F. oberhalb 5°, l. in Chlf., zl. in A., Eg., Bzl., Ä., färbt Wolle rotviolett. — *p-Sulfobenzol-1-o-4-anthrol*, $C_{20}H_{14}O_4N_2S$, aus diazotierter Sulfanilsäure und α-Anthrol in Alkali, nkelrotes Pulver, aus alkal. Lsg. durch Ansäuern gefällt, wl. in A., W., unl. in l., PAe., Ä., färbt Wolle hellviolett. — Im Original findet man die Absorptionsektren der angeführten Farbstoffe und ihrer K-Salze; ferner die Spektren von *Nitrobenzolazophenol*, *p-Nitrobenzol-1-azo-4-naphthol*, *p-Nitrobenzolazosalicylsäure*, *Nitrobenzol-1-azo-4-naphthol-3-carbonsäure*, *Benzolazoanthranol*, *Benzol-1-azo-4-*

naphthol, *Benzol-1-azo-1',2',3',4'-tetrahydro-4-naphthol*, *Benzolazophenol*, *p-Nitrobe zolazoanthranol*, *p-Nitrobenzol-1-azo-4-naphthol*, *p-Nitrobenzolazophenol*, *p-Brombe zol-1-azo-4-naphthol*, *p-Brombenzolazophenol*, *p-Sulfobenzol-1-azo-4-naphthol*, *p-Sulf benzolazophenol* und ihrer K-Salze. Es zeigt sich, daß das Maximum des Absor tionsbandes um so weiter zum Rot hin verschoben ist, je länger die Kette d abwechselnden einfachen und doppelten Bindungen ist. Die Salze der p-Oxyaz verbb. erweisen sich als wahre Abkömmlinge des Oxyazobenzols. (Journ. Che Soc. London **109**. 757—76. August 1916. [13/10. 1915]. Dacca, E. Bengal, Indie Dacca College. Chem. Lab.) FRANZ.

Julius Stieglitz und **Helen Tredway Graham**, *Der Zerfall symmetrisch Diarylhydrazine durch Wärme.* Die vorliegende Arbeit war bereits abgeschloss als die Veröffentlichung von WIELAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1098; C. **191** II. 325) den Vff. bekannt wurde. In beiden Arbeiten kommen die Vff. zu de gleichen Schluß, daß für symm. Diarylhydrazine, die von STIEGLITZ und CURT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 911 u. Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 1143; C. **191** I. 1760 u. II. 1388) aufgestellte Theorie aufgegeben werden muß. Bei der Nac prüfung der früheren Verss. wurde gefunden, daß bei dem durch Wärme hervo gerufenen Zerfall von p-Methylhydrazobenzol und p-Bromhydrazobenzol nur ei Azoverb., und zwar Methylazobenzol, bezw. Bromazobenzol gebildet wird. Dur genauere Methoden wurden das Verhältnis der gebildeten Amine ($C_6H_5NH_2$: $XC_6H_4NH_2$) gleich 1 : 1 gefunden, was einer einfachen Reduktion eines Molek des Hydrazobenzols, $XC_6H_4NH \cdot NHC_6H_5$, entspricht. Die erhaltenen Resultate si unvereinbar mit der Theorie eines vorläufigen Zerfalls in Phenylimidradikale. liegt wahrscheinlich eine dimolekulare Rk. der ersten Ordnung vor, die unter von atomarem Wasserstoff verläuft, der 1—2 Mol. der Hydrazoverb. zu 2 Mol. d Amins reduziert, z. B.:

$$C_6H_5NH \cdot NHC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5N : NC_6H_5 + 2H,$$
$$C_6H_5NH \cdot NHC_6H_5 + 2H \longrightarrow 2C_6H_5NH_2.$$

Die Erklärung eines derartigen Rk.-Verlaufes ist mittels der Elektronentheor möglich:

$$(C_6H_5^+)^-N^{\pm}(H^+) - \overset{+H}{=}N^-(^+C_6\bar{H}_5^-) \longrightarrow (C_6H_5^+)^-N^{\pm} = {}^{\mp}N^-(^+C_6H_5) + 2e + 2H^+$$

$$(C_6H_5^+)^-N^{\pm}(H^+) - \overset{+H}{=}N^-(C_6H_5) + 2e \longrightarrow 2(C_6H_5^+)\overset{+H_2}{=}N^- \quad \text{und}$$

$$2(C_6H_5^+)\overset{+H}{=}N^- + 2H^+ \longrightarrow 2(C_6H_5^+)^-N=(H^+)_2.$$

Die B. von atomarem H gibt eine gute Erklärung für die Reduktion ein zweiten Moleküls Hydrazobenzol zu dem Amin. Aus dieser Annahme erklärt sic daß kein freier H_2 während des Reaktionsverlaufes nachweisbar ist. In bezu auf die Einzelheiten der theoretischen Betrachtungen muß auf das Original ve wiesen werden.

Experimenteller Teil. Es sind die drei Hydrazoverbb.: *p-Methyl-*, *p-Bro* und *2,4-Dichlorhydrazobenzol* untersucht. Dieselben sind durch Reduktion d entsprechenden Azoverbb. mit Zinkstaub in alkal.-alkoh. Lsg. erhalten. — *p-Bro hydrazobenzol.* Aus A. glänzende, weiße Platten vom F. 101—101,5°, trocke gegen Luft stabil. — *2,4-Dichlorazobenzol*, $Cl_2C_6H_3N : NC_6H_5$. 2,4-Dichloranili wird in Eg. gelöst und Nitrosobenzol zu der warmen Lsg. gegeben, 1 Stde. wi

unter Rückfluß gekocht. Nach dem Waschen mit 50%ig. A. wird mit PAe. extrahiert, filtriert und eingeengt. Aus A. glänzende orangefarbene Substanz vom F. 95°. Ausbeute 10—20%. — *2,4-Dichlorhydrazobenzol*, $Cl_2C_6H_3NH \cdot HNC_6H_5$. B. durch Reduktion von 2,4-Dichlorazobenzol in alkoholischammoniakalischer Lsg. mit Zinkstaub in einer CO_2-Atmosphäre. Durch Ausfällen mit W. fast farblose Platten vom F. 74,5° — *p-Methylhydrazobenzol* ergibt in absol. A., 15 Stdn. auf 125° erwärmt, *p-Methylazobenzol* (F. 70°), die B. von p-Azotoluol erfolgt nicht. — *p-Bromhydrazobenzol* ergibt p-Bromazobenzol vom F. 89°, sowie äquimolekulare Mengen von Anilin und Bromanilin. — *2,4-Dichlorhydrazobenzol* ergibt *2,4-Dichlorazobenzol*, F. 100°. Es ist eine Reihe von Geschwindigkeitsmessungen des Zerfalls von p-Brom- u. 2,4-Dichlorhydrazobenzol ausgeführt, die Einzelheiten sind aus den dem Original beigegebenen Tabellen ersichtlich. Verss., Hydrazobenzol durch molekularen Wasserstoff (H_2) direkt zum Amin zu reduzieren brachten kein Ergebnis. Eine Molekulargewichtsbest. des p-Bromhydrazobenzols ergab, daß keine Verb. komplexer Moleküle vorliegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1736—60. Sept. [28/6.] Chicago, Ill. Univ. of Chicago. Kent. Chem. Lab.) STEINHORST.

E. Noelting, *Über die sich von der Aminophenylarsinsäure ableitenden Farbstoffe.* Die Azofarbstoffe aus p-Aminophenylarsinsäure und β-Naphthol und den β-Naphtholsulfosäuren färben Metallbeizen in orangegelben bis bräunlichroten Tönen kräftig an. In bezug auf die Farbentönung gleichen diese Azofarbstoffe den analogen Verbb. der Sulfanilsäure und p-Aminobenzoesäure. Die Azofarbstoffe der Sulfanilsäure färben aber Beizen garnicht, diejenigen der p-Aminobenzoesäure nur leidlich gut an. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 341—43. September. [23/6.]) DÜSTERBEHN.

S. C. J. Olivier, *Über die photochemische Zersetzung einiger Säurechloride.* Vf. beobachtete, daß eine Lsg. von *p-Chlorbenzolsulfosäurechlorid* in *Ä.* am direkten Sonnenlichte Cl entwickelte. Von den untersuchten Säurechloriden zeigten diese Zers. nur *Benzolsulfosäurechlorid und seine Derivate*, und zwar nur in *äth.* oder in *Chlf.*-Lsg. Verss. ergaben, daß bei der Belichtung von p-Chlorbenzolsulfosäurechlorid in Ä. in Ggw. von Luft-O Cl und HCl gebildet werden. Nach Behandlung des Reaktionsprod. mit W. wurde *p-Chlorbenzolsulfosäure* u. *Aldehyd* nachgewiesen. Feuchtigkeit übt auf die Rk. keinen Einfluß aus. Auch *m-Nitrobenzolsulfosäurechlorid*, *Benzolsulfosäurechlorid* und *p-Toluolsulfosäurechlorid* erleiden am Lichte in äth. Lsg. eine ähnliche Zers. Die Konz. übte auf die Geschwindigkeit der Photolyse einen bedeutenden Einfluß aus. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **36**. 117—25. [14/4.] Wageningen.) SCHÖNFELD.

Cesare Finzi, *Über die basischen Eigenschaften der Sulfoxyde.* Es ist bekannt, daß eine Anzahl von *Sulfoxyden*, $(R)_2SO$, in wasserfreien Lösungsmitteln mit Bromwasserstoff u. Jodwasserstoff unter Wasserabspaltung die entsprechenden Bromide und Jodide, $(R)_2SBr_2$ liefern, die auch durch Einw. der Halogene auf die Sulfide, $R)_2S$, erhalten werden. Dagegen waren bis vor kurzem bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf die Sulfoxyde nur Zersetzungsreaktionen (B. von Mercaptan und Aldehyd): $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2SO \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH + C_6H_5 \cdot CHO$ beobachtet worden. Es ist dann aber gefunden worden, daß die Sulfoxyde unter günstigen Bedingungen auch salzartige Verbb. liefern können, allerdings unter Addition von nur 1 Mol. HCl: $(R)_2SO \longrightarrow (R)_2S(OH)Cl$. In letzter Zeit sind auch durch direkte Einwirkung von Chlor auf die Sulfide einige Dichloride, $(R)_2SCl_2$, erhalten worden, die sich aber als sehr unbeständig erwiesen. Dieser basische Charakter ist aber bisher nicht allgemein für alle Sulfoxyde beobachtet worden, und man weiß nur, daß die Natur der an den Schwefel gebundenen Reste einen großen Einfluß auf diese

Basizität ausübt. Anknüpfend an seine früheren Arbeiten (vgl. Gazz. chim. ital. **44**. I. 579. 598; C. **1914**. II. 1045. 1046) untersucht Vf. nun die basischen Eigenschaften der Sulfoxyde, welche aus den Äthern von m- und p-Dithiophenolen (*Thioresorcin* und *Thiohydrochinon*) entstehen, um den Einfluß der am Schwefel stehenden Gruppen und den Einfluß der Stellung der Schwefelatome im Benzolkern festzustellen.

Bei der Einw. von Brom auf die Sulfide, $C_6H_4(SR)_2$, zeigte sich, daß die Thioresorcinäther immer zuerst Kernsubstitutionsprodd. liefern. Ein salzartiges Prod. liefert nur der Äthyläther, der nach der Kernsubstitution auch an die beiden Schwefelatome je 2 Bromatome addiert. Dagegen liefern die Thiohydrochinonäther mit Ausnahme des Acetoderivates mit Brom salzartige Prodd. Auch das Diphenacylthiohydrochinon, $C_6H_4(S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$, gibt in der Kälte ein Tetrabromid $C_6H_4(SBr_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5)_2$, das aber schon bei gewöhnlicher Temp. unter HBr-Entw. in das Kernsubstitutionsprod. $C_6H_2Br_2(S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ übergeht. Jod gibt in keinem Falle Substitutionsprodukte. Additionsprodd. wurden nur beim Methyl- und Benzyläther des Thiohydrochinons erhalten. Chlor lieferte auch bei niedriger Temp. in wasserfreien Lösungsmitteln nur Zersetzungsprodukte. Ohne Lösungsmittel scheinen Additionsprodd. zu entstehen; dieselben sind aber äußerst unbeständig. Die entsprechenden Sulfoxyde der Thioresorcinäther zersetzen sich bei der Einw. von Chlorwasserstoff in wss. Lsg.; diejenigen der Thiohydrochinonäther bleiben bei gleicher Behandlung im wesentlichen unverändert. Auch in wasserfreien Lösungsmitteln war das Ergebnis das gleiche. Dagegen liefert das Sulfoxyd des Dibenzylthioresorcins in festem Zustande und bei starker Kühlung ein Additionsprodukt mit 2 Mol. HCl. Bei dem Sulfoxyd des Dibenzylthiohydrochinons trat Zers. ein.

Im ganzen zeigen also auch die Sulfoxyde der Thioresorcin- und Thiohydrochinonäther basischen Charakter, u. zwar letztere stärker als erstere. Die basischen Eigenschaften werden um so schwieriger nachweisbar, je negativer die verätherndeu Gruppen sind.

Experimenteller Teil. *Diphenacylthiohydrochinon*, $C_{22}H_{18}O_2S_2 = C_6H_4(S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2^{1,4}$. Aus Thiohydrochinon und Phenacylbromid bei Ggw. von NaOH in w. Methylalkohol. Weiße Blättchen aus A., F. 146°, zll. in h. A. und Eg., ll. in Chlf., unl. Ä. u. PAe. — *Dioxim*, $C_{22}H_{20}O_2N_2S_2 = C_6H_4[S \cdot CH_2 \cdot C(NOH) \cdot C_6H_5]_2^{1,4}$. Weiße Nadeln aus A., F. 174°. — *Phenylen-1,4-diphenacyldisulfon*, $C_{22}H_{18}O_6S_2 = C_6H_4(SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2^{1,4}$. Aus Diphenacylthiohydrochinon durch Oxydation mit Permanganat. Blättchen aus A. oder Eg., F. 195°. — *Tetrabromid des Diphenacylthiohydrochinons*, $C_6H_4(SBr_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2^{1,4}$. Aus Diphenacylthiohydrochinon und Brom in Chlf. bei niedriger Temp. Rote, krystallinische sehr unbeständige Verb. Geht bei gewöhnlicher Temp. über in *2,5-Dibromdiphenacylthiohydrochinon*, $C_{22}H_{16}O_2S_2Br_2 = C_6H_2(Br)_2^{2,5}(S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2^{1,4}$. Krystallinische Masse aus Chlf. und PAe. Erweicht bei 110°, F. 112°. — *Dibromphenacyldibromthiohydrochinon*, $C_{22}H_{14}O_2Br_4S_2 = C_6H_2Br_2(S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Br)_2^{1,4}$. Aus Diphenacylthiohydrochinon oder aus vorstehender Verb. mit überschüssigem Brom in Chlf. bei gewöhnlicher Temp. Gelbe Prismen, swl. in den meisten Lösungsmitteln, F. 201° unter Schäumen. — *Thioresorcindiessigsäure*, $C_6H_4(S \cdot CH_2 \cdot COOH)_2^{1,3}$, liefert mit Chlor in Chlf. *1,3-Phenylendisulfotrichlormethyl*, $C_8H_4S_2Cl_6 = C_6H_4(S \cdot CCl_3)_2^{1,3}$. Farblose Blättchen aus A., F. 106°, l. in Ä., PAe. und Chlf. — *Thiohydrochinondiessigsäure*, $C_6H_4(S \cdot CH_2 \cdot COOH)_2^{1,4}$, liefert mit Chlor in Chlf. *1,4 Phenylendisulfotrichlormethyl*, $C_8H_4S_2Cl_6 = C_6H_4(S \cdot CCl_3)_2^{1,4}$. Farblose Nadeln aus A., F. 149°, l. in Ä., Eg. und Chlf. — *Thioresorcindibenzyläther* absorbiert in trockenem Zustande bei niedriger Temp. 8 Atome Chlor; bei gewöhnlicher Temp. zers. sich das Additionsprodukt unter B. von *4,6-Dichlorbenzol-1,3-chlordimercaptan*, $C_6H_2S_2Cl_4$. Gelbe Krystalle

aus Bzn. — *Thiohydrochinondibenzyläther* absorbiert in trockenem Zustande bei niedriger Temperatur 8 Atome Chlor. — *Sulfoxyd des Thioresorcindibenzyläthers*, $C_6H_4(SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2^{1,3}$. Absorbiert in trockenem Zustande bei niedriger Temp. 2 Mol. HCl. (Gazz. chim. ital. **46**. II. 186—203. 20/9. [21/7.] Parma. Pharmaz.-chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

W. H. Hunter, A. O. Olson und **E. A. Daniels**, *Über eine katalytische Zersetzung gewisser Phenolsilbersalze.* Teil I. Das von TORREY u. HUNTER (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 194; C. **1911**. I. 811) festgestellte Verhalten des roten u. weißen Ag-Salzes des *2,4,6-Tribromphenols* gegen Alkyljodide hat zu weiteren Unterss. Veranlassung gegeben. Beide Formen des Ag-Salzes geben mit Alkyljodiden zunächst eine blaue Lsg., aus der ein *Oxyd*, $(C_6H_2Br_2O)$, mit A. ausgefällt wird, welches eine weiße amorphe M. darstellt. In organischen Lösungsmitteln, die Cl enthalten, sll., beim Verdunsten verbleibt ein gelbbrauner Lack. Bei 260° beginnt Sintern, bei 290° ist die Verb. völlig schwarz. Die Reinigung erfolgt durch wiederholtes Lösen in Äthyljodid, bezw. Chlf. und Ausfällen mit A. Analog verhalten sich das Ag-Salz des *Trichlorphenols* u. das Ag-Salz des *Tribromresorcinmonomethyläthers*, die in Ag-Halid und ein amorphes Polymerisationsprodukt zerfallen, analog der Gleichung: $nC_6H_2Br_3OAg = nAgBr + (C_6H_2Br_2O)_n$. Die Rk. verläuft nicht nur in Alkyljodid-Lsg., sondern auch in reinem (thiophenfreiem) Bzl., sowie beim Erwärmen auf etwa 100°. Wahrscheinlich besteht in dem Ag-Salz eine Spannung, die zur freiwilligen Zers. des trockenen Salzes nicht genügt, welche aber unter den angegebenen Versuchsbedingungen zur Spaltung Veranlassung gibt.

Experimenteller Teil. Zur Reindarstellung der Silbersalze der untersuchten halogenisierten Phenole wird das Phenol in 2-KOH gelöst und dann mit 1% Essigsäure neutralisiert. Zur Bindung eventuell vorhandenen freien Halogens wird mit einigen Tropfen sehr verdünnter $AgNO_3$-Lsg. versetzt. Nach der Filtration wird mit $AgNO_3$ das gewünschte Silbersalz ausgefällt. *Polydibromphenylenoxyd*, $(C_6H_2Br_2O)_n$, wird durch Einw. von C_2H_5J auf die rote Modifikation des Ag-Salzes des Tribromphenols (vgl. TORREY, HUNTER, l. c.) erhalten. — *Polydichlorphenylenoxyd*, $(C_6H_2Cl_2O)_n$. B. durch Erwärmen des Ag-Salzes des Trichlorphenols in Bzl. auf 60°; in geringer Menge auch durch Einw. von C_2H_5J neben viel Trichlorphenetol. Mit Gasolin als amorphe M. ausfällbar. — *Oxyd*, $C_6H(OCH_3)Br_2O$. B. durch Einw. von C_2H_5J auf den Monomethyläther des Tribromresorcins. Die Lsg. färbt sich blau, mit A. wird das Oxyd ausgefällt. Nebenbei entsteht: *Tribromresorcinmethyläthyläther*, $C_6HBr_3(OCH_3)(OC_2H_5)$. Aus dem Filtrat nach der Entfernung des Oxyds erhalten. Aus A. u. W. lange, harte Nadeln. F. 75°. L. in den üblichen Lösungsmitteln. Das amorphe *Oxyd* wird auch erhalten in Ggw. von einem Bzl., sowie durch Erwärmen auf etwa 100° (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 761—71. September. [8/7.] Minneapolis. Univ. of Minnesota. School of Chem.).

STEINHORST.

Rasik Lal Datta und **Francis Vito Fernandes**, *Halogenisierung.* Teil XI. *Chlorieren mittels Königswasser. Die Chlorierung der Kohlenwasserstoffe.* (Teil X. s. 565.) *m-Xylol* gibt bei der Chlorierung mit Königswasser: *Monochlor-m-xylol*, *4,6-Dichlor-m-xylol*, *Trichlor-m-xylol* (F. 117°) und *2,4,5,6-Tetrachlor-m-xylol* (F. 210°). — *o-Xylol* gibt *Monochlor-o-xylol*, *4,5-Dichlor-o-xylol* und *3,4,5,6-Tetrachlor-o-xylol*, $C_6Cl_4(CH_3)_2$, vom F. 215° (sublimierbar). — *p-Xylol* gibt *Monochlor-p-xylol*, *2,5-Dichlor-p-xylol* und *Tetrachlor-p-xylol*, $C_6Cl_4(CH_3)_2$, vom F. 217,5°. L. in Ä. u. Bzl. — *Äthylbenzol* ergibt *Monochloräthylbenzol*, $C_6H_5CH_2CH_2Cl$ (Kp. 201°). Bei längerer Einw. des Königswassers resultiert ein festes Chlorprodukt vom F. 171,5° aus Aceton. Eine nähere Unters. des Körpers folgt später. *Dibenzyl* gibt *p-Dichlordibenzyl*, $C_6H_4ClCH_2CH_2C_6H_4Cl$, vom F. 111°. — *1,3,5-Butylxylol.* Es konnte kein

reines Chlorderivat isoliert werden. Der Geruch von Chlorpikrin ist bemerkbar. - *Anthracen* wird nur in geringem M. chloriert, die Hauptmenge wird oxydiert. - Aus *Phenanthren* ist ein nicht trennbares Gemisch von Monochlorphenanthren ur Phenanthren erhalten. — *Triphenylmethan* ergab ein nicht trennbares Gemisch vc Chlorderivaten, degl. *Diphenylmethan* u. *Fluoren*. *Naphthalin* wird nitriert. *Cym Styrol* und *Tetrahydronaphthalin* werden nitriert und chloriert. KW-stoffe, d Zers. erleiden, wie Cymol, Styrol, Amylen, Diisobutylen und Triisobutylen ergebe Chlorpikrin. *Cyclohexan* kann infolge seiner Flüchtigkeit mit Königswasser nicl in Rk. gebracht werden; *Dimethylcyclohexan* wird chloriert und nitriert. (Jour Americ. Chem. Soc. **38**. 1809—13. September. [17/6.] Calcutta, India. Chem. La of Presidency College.) STEINHORST.

Rasik Lal Datta und **Nihar Ranjan Chatterjee**, *Halogenisierung.* Teil XI *Die Bildung von Chlorpikrin und Tetrachlorchinon durch Einwirkung von König wasser auf organische Substanzen.* (Teil XI s. vorst. Ref.) *Chlorpikrin* wird b der Einw. von Königswasser auf organische Verbb. dann gebildet, wenn eine Au spaltung der organischen Verb. stattfindet. Zuweilen sind geringe Mengen ander Chlornitroderivate des Methans gebildet. Bei einigen aromatischen Verbb. i Tetrachlorchinon als Endprod. gebildet, zum Teil zerfällt Tetrachlorchinon wied in Chlorpikrin. Die Unterss. von früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 567; **1915**. II. 20) über die Bildung von Chlorpikrin sind vervollständigt. *Chlorpikri* CCl_3NO_2 vom Kp. 112—113° ist erhalten bei der Einw. von Königswasser auf fo gende *aliphatische Verbb.: Propylalkohol, Isopropylalkohol, Butylalkohol, Isobuty alkohol, Glycerin, Rohrzucker, Maltose, Traubenzucker* (Spuren), *Stärke* (Spuren *Methyläthylketon, Diäthylketon, Weinsäure, Chloroform, Chloralhydrat, Allylsenf Carbamid* (Spuren), *Guanidin* (Spuren), *Hexamethylen, Tetramin* (Spuren), *Harn säure* (Spuren), *Theobromin* (Spuren), *Kaffein* (Spuren). Aus den aromatischen Ve bindungen ist *Tetrachlorchinon* (Chloranil), $C_6Cl_4O_2$, vom F. 289° erhalten, und zw aus *p-Aminophenol, 2,4-Diaminophenol, p-Diaminodiphenylmethan, Sulfanilsäur p-Nitrophenol, p-Oxybenzoesäure, Anilin, Diphenylamin, 2,4-Dichloranilin, Pheny hydrazin, Trichlorphenol, Tribromphenol, Anilinschwarz, Methylorange, Azobenz* (Spuren), *m-Kresol* (Spuren), *m-Phenylendiamin, m-Nitranilin, o-Nitrophenol, o-Kres* Zur Herst. von Chloranil wird am besten Hydrochinon-p-phenylendiamin, Trichlo phenol oder Sulfanilsäure verwendet. Aus den beiden ersten Prodd. beträgt di Ausbeute 13—14 g, aus Trichlorphenol ca. 10 g und aus Sulfanilsäure 6—7 g. - Bei der Einw. von Königswasser auf *p-Toluidin* resultieren neben Chlorpikri schöne Krystalle, die noch in Unters. sind. Chlorpikrin ohne Chloranil ist au folgenden aromatischen Verbb. erhalten: *p-Kresol, Benzidin, Benzolsulfosäur Benzamid, Acetophenon, Benzophenon, Resorcin, Pyrogallussäure* (nebenbei entste ein farbloses noch zu untersuchendes krystallinisches Produkt), *Tanninsäur Gallussäure, Saccharin* (Spuren), *Chinolin* (Spuren), *α-* u. *β-Naphthol, Mesityle Cymol* und *Styrol, Naphthalin* (Spuren) und *Anthracen* (Spuren). Aus *o-Phenyle diamin* ist weder Chlorpikrin, noch Chloranil erhalten. *Pyridin* bildet mit König wasser Salze. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1813—21. September. [17/6.] Ca cutta, India. Chem. Lab. of the Presidency College.) STEINHORST.

Oscar Lisle Brady und **Frederick Percy Dunn**, *Die Isomerie der Oxim* Teil VIII. *Carbanilino- und Carbäthoxyderivate der Oxime und der Mechanismu der Isomerisation bei den Oximen und ihren Derivaten.* (Teil VII.: Journ. Chen Soc. London **107**. 1858; C. **1916**. I. 420.) Bei der Einw. von Phenylcarbimid au anti-Oxime entsteht eine gewisse Menge des Carbanilinosynderivats, wenn diese nicht überhaupt das erste Prod. der Rk. ist. Die Carbanilinosynaldoxime zer

sich beim Aufbewahren zu Anilin, Diphenylcarbamid, Nitril und Carbanilinoanti-verbindung; beim Kochen mit A. gehen sie ebenfalls in die anti-Verbb. über; die Hydrolyse verläuft wie bei den Acetylderivaten der syn-Oxime unter B. von Nitril. Hiernach kann Phenylcarbimid nicht als Reagens auf die Konfiguration der Oxime GOLDSCHMIDT, VAN RIETSCHOTEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 2087) angesehen werden, da ja beide Oxime dasselbe Prod. geben. Die von GOLDSCHMIDT beschriebenen dritten Formen der Carbanilinoaldoxime sind Gemische. Ähnlich liegt der Fall beim p-Nitrobenzantialdoxim, dessen Na-Salz mit Chlorkohlensäureester Carbäthoxy-p-nitrobenzsynaldoxim liefert, das beim Kochen mit A. wieder in die anti-Verb. verwandelt wird; aus m-Nitro- und p-Dimethylaminobenzantialdoxim erhält man aber nur die Carbäthoxyantioxime, wohl weil hier die Isomerisationsgeschwindigkeiten zu groß sind.

Der wichtigste Übergang von den anti-Oximen zu den syn-Oximen führt über die Hydrochloride. Entspricht nun die Oximisomerie der cis-trans-Isomerie der Äthylenreihe, so müßte bei dem Übergang ein Bruch der Doppelbindung zwischen C und N eintreten. was aber nach der Formulierung der Hydrochloride mit fünfwertigem N (LUXMOORE, Journ. Chem. Soc. London **69**. 183) nicht möglich ist. Nun liefert Benzsynaldoxim bei tiefer Temp. ein drittes Benzaldoximhydrochlorid, F. 103°, das bei der Zers. hauptsächlich syn-Oxim zurückliefert. Nimmt man an, daß dieses Hydrochlorid durch Anlagerung von HCl an die Doppelbindung entsteht, so müßte es in Analogie mit der Konstitution des Jodmethylats (Journ. Chem. Soc. London **105**. 2104; C. **1914**. II. 1311) die Formel I. haben, woraus aber ebenfalls keine befriedigende Erklärung für die Umwandlung des anti-Oxims in die syn-Form hergeleitet werden kann. Diese Schwierigkeiten können durch die Annahme überwunden werden, daß die Oxime tautomer sind (II., III.). Aus dem syn-Oxim entsteht die Carbanilinoverb. dann nach IV., aus dem anti-Oxim nach V. Tritt im zweiten Falle die Drehung nicht ein, so muß das Produkt dem ersten optisch isomer sein; wahrscheinlich erhält man aus dem syn-Oxim ein Gemisch zweier optischen Isomeren, doch läßt sich diese Frage experimentell nicht erfolgen. Aus dem syn-Oxim entsteht die Carbanilinoverb. sehr viel schneller, als aus dem anti-Oxim; letzteres dürfte hauptsächlich in der Form R·CH : N·OH existieren, so daß das Phenylcarbimid mit der immer nur kleinen Menge des Tautomeren in Rk. treten kann. Die Umwandlung des Carbanilinobenzsynaldoxims in die anti-Form erfolgt nach VI., wobei die neue Bindung zwischen C und N von der zuerst gelösten verschieden ist; sie ist immer von einer teilweisen Zers. der syn-Verb. begleitet, was nicht zu erwarten wäre, wenn der Vorgang eine einfache Isomerisation wäre.

Die Einw. von Diphenylcarbamylchlorid auf das Na-Salz eines syn-Oxims führt zu VII., woraus bei Abspaltung von NaCl, wie am Modell leicht zu sehen ist, Diphenylcarbamylbenzsynaldoxim entsteht. Umgekehrt müßte aus dem Na-Salz des anti-Oxims das anti-Derivat erhalten werden; hier entsteht aber wegen sterischer Hinderung das Additionsprod. VIII., in dem die syn-Form erhalten geblieben ist. Es ist aber auch möglich, daß das Na-Salz des syn-Oxims garnicht mit Diphenylcarbamylchlorid reagiert, da der Vorgang wegen der erforderlichen niedrigen Temp. sehr langsam verläuft, so daß inzwischen die Umwandlung des Na-Salzes in die anti-Form eingetreten sein kann. Die von HANTZSCH beobachtete B. von Acetylantioxim und Nitril aus anti-Oxim und Acetylchlorid in Ä. kann nach IX. erklärt werden. Dagegen reagiert das anti-Oxim bei Einw. von Acetylchlorid und Pyridin in der enol-Form, während Acetanhydrid wohl das Additionsprod. X. gibt. In ähnlicher Weise kann auch der spontane Übergang von syn-Formen in anti-Verbb. und die Umwandlung einiger anti-Oxime in syn-Oxime durch Licht durch die B. von Doppelmolekülen erklärt werden. Endlich führt die Einw. von HCl

auf ein anti-Oxim zu XI. (vgl. I.); da jetzt aber durch Na_2CO_3 ein anderes als da durch HCl eingeführte H entfernt wird, so muß unter Stellungswechsel der Gruppe das syn-Oxim entstehen; entsprechend verläuft die Rk. mit CuCl. Eine weiter wichtige Stütze der hier entwickelten Auffassung der Konstitution der Oxime lieg in dem scheinbar anomalen Verhalten gegen GRIGNARDsche Verbb. (BUSCH, HO BEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2096; C. **1907**. II. 31), mit denen sie eben i der tautomeren Form, $R \cdot CH : NH : O$, reagieren, während sich die O-Methyläthe wie Ester verhalten. Bemerkenswert ist auch, daß die O-Methyläther unter ge wöhnlichen Bedingungen keine Hydrochloride geben. Die von BECKMANN (Be Dtsch. Chem. Ges. **23**. 3335) aufgestellten Oximformeln sind nicht so leistungs fähig wie die neuen.

I. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CHCl \\ | \\ HO \cdot N \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ \| \\ HO \cdot N \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ \| \\ O : N \cdot H \end{matrix}$ III. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ \| \\ N \cdot OH \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ \| \\ H \cdot N : (\end{matrix}$

IV. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ \| \\ HN : O \end{matrix} + \begin{matrix} N \cdot C_6H_5 \\ \| \\ C : O \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH - N \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ HN \cdot O \cdot C : O \end{matrix}$

V. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ \| \\ O : N \cdot H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH - \\ | \\ -O-NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH - \\ | \\ HN-O- \end{matrix}$

VI. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH - N \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ HN-O \cdot C : O \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH - \\ | \\ -N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow$

$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH - \\ | \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N - \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ \| \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N \end{matrix}$

VII. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CHCl \\ | \\ (C_6H_5)_2 \cdot N \cdot CO \cdot O \cdot N \cdot Na \end{matrix}$ VIII. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ \| \\ Na \cdot N(Cl) \cdot O \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2 \end{matrix}$

IX. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ \| \\ O : NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CHCl \\ | \\ CH_3 \cdot COO \cdot NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ \| \\ N \cdot O \cdot COCH_3 \end{matrix}$

X. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ \| \\ (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2 \cdot NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ \| \\ CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N \end{matrix}$

XI. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \\ \| \\ O : NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CHCl \\ | \\ HO \cdot NH \end{matrix}$ XII. $\begin{matrix} R \cdot CH \\ \| \\ HO \cdot NHCl \end{matrix}$

Die HANTZSCH-WERNERsche Hypothese verlangt, daß das OH der Oxim außerhalb der Ebene der Doppelbindung liegt: es scheint daher zweifelhaft z sein, daß das N der Oxime dreiwertig im Sinne des N im NH_3 ist. Andererseit ist es aber nicht gut möglich, das N in den O-Äthern als fünfwertig anzusehen obwohl diese auch in isomeren Formen auftreten. Die Frage nach der Existen der syn-Form von substituierten Benzaldoximen läßt sich nicht aus der chemische Natur der Substituenten erklären. Es ist aber möglich, daß die Hydrochloride welche bei der Zers. durch Na_2CO_3 keine syn-Oxime geben, aus additiven Ursachen wie sterische Hinderung oder Wrkg. von Restvalenzen, nur in einer Ammonium form (XII.) existieren, aus welcher die anti-Form zurückerhalten werden würde.

Experimentelles. *m-Nitrobenzantialdoxim* gibt mit 1 Mol. Phenylcarbimi in Ä. in 24 Stunden ein krystallisiertes Produkt, F. etwa 105°; kocht man diese 1 Stde. mit A., so erhält man *Carbanilino-m-nitrobenzantialdoxim*, strohgelbe Pris men aus A., F. 148° (Zers.); gibt bei 3-stünd. Kochen mit 2-n. NaOH fast reine

m-Nitrobenzantialdoxim; dem Prod., F. 105°, entzieht wenig k., sehr verd. NaOH m-Nitrobenzantialdoxim, während beim Waschen mit wenig k. Chlf. Diphenylcarbamid zurückbleibt; nach mehrtägigem Aufbewahren des Prod. lassen sich die Zersetzungsprodd. des *Carbanilino-m-nitrobenzsynaldoxims*, nämlich Anilin, m-Nitrobenzonitril und Diphenylcarbamid, und die anti-Form isolieren. — Aus *o-Nitrobenzantialdoxim* und Phenylcarbimid in Ä. erhält man Anilin, Diphenylcarbimid und *Carbanilino-o-nitrobenzantialdoxim*, Krystalle aus A., F. 117°; der früher angegebene F. 88° kommt einem Gemisch von syn- und anti-Form zu. — Aus einer äth. Lsg. von *Benzantialdoxim* u. Phenylcarbimid scheidet sich nach wenigen Minuten etwas *Carbanilinobenzsynaldoxim*, F. 74°, ab, das bei alkal. Hydrolyse Anilin und Benzonitril gibt; nach 6 Stdn. erhält man ein Prod., F. 104°, das ein untrennbares Gemisch ist; läßt man das Reaktionsgemisch 7 Tage stehen, so erhält man Carbanilinobenzoantialdoxim, Krystalle aus A., F. 136°; die Konstitutionen werden durch alkal. Hydrolyse bewiesen. — Aus *Benzsynaldoxim* und Phenylcarbimid in Ä. erhält man sofort einen Nd. von *Carbanilinobenzsynaldoxim*, F. 77° (Zers.), das sich beim Aufbewahren teilweise zu Anilin, Benzonitril und Diphenylcarbamid zers. u. zum anderen Teil in die anti-Verb. umwandelt; beim Erwärmen mit Lösungsmitteln steigt F. je nach der angewandten Temp. unter B. von Gemischen, die die Zersetzungsprodd. der syn-Verb. geben. — Auch aus *Veratrumaldehydoxim* u. Phenylcarbimid in Ä. erhält man ein Gemisch, das die bekannten Eigenschaften hat; beim Aufbewahren zers. sich die syn-Form, die beim Kochen mit A. nicht umgewandelt wird, worauf *Carbanilino-3,4-dimethoxybenzantialdoxim*, $C_{16}H_{16}O_4N_2$, farblose Nadeln aus A., F. 129°, isoliert werden kann.

o-Carbanilinooxybenzaldehyd, $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, aus Salicylaldehyd und Phenylcarbimid in Ä., farblose Nadeln aus Bzl., F. 133°. — *m-Carbanilinooxybenzaldehyd*, $C_{14}H_{11}O_3N$, Nadeln aus Ä., F. 158—160°. — *p-Carbanilinooxybenzaldehyd*, $C_{14}H_{11}O_3N$, Nadeln aus Ä., F. 136°. — *p-Diphenylcarbamyloxybenzaldehyd*, $C_{20}H_{15}O_3N = (C_6H_5)_2N \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, aus dem Na-Salz des p-Oxybenzaldehyds, im Chlf. aufgeschlämmt, bei 1stdg. Kochen mit 1 Mol. Diphenylcarbamylchlorid, farblose Nadeln aus A., F. 100°, wird beim Aufbewahren blau, beim Kochen mit NaOH entstehen Diphenylamin und p-Oxybenzaldehyd. — *p-Diphenylcarbamyloxybenzaldoxim*, $C_{20}H_{16}O_3N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot OH$, aus dem Aldehyd in A. u. $NH_2 \cdot OH$ in W. bei 24stdg. Stehen im Eisschrank, Nadeln aus verd. A., F. 140°. — *Acetyl-p-diphenylcarbamyloxybenzaldoxim*, $C_{21}H_{18}O_4N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CO_2 \cdot CH_3$, aus dem Oxim u. w. Acetanhydrid, Krystalle aus A., F. 134°; beide Stoffe geben beim Kochen mit 2-n. NaOH p-Oxybenzaldoxim. — *Dicarbanilino-m-oxybenzaldoxim*, $C_{21}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus m-Oxybenzaldoxim und 2 Mol. Phenylcarbimid in Ä., farblose Prismen aus A., F. 158—160°. — *Dicarbanilino-p-oxybenzaldoxim*, $C_{21}H_{17}O_4N_3$, aus p-Oxybenzaldoxim, farblose Krystalle aus A., F. 144°; beide geben bei alkal. Hydrolyse wieder die Oxime. — *Diphenylcarbamyl-p-diphenylcarbamyloxybenzaldoxim*, $C_{33}H_{25}O_4N_3 = (C_6H_5)_2N \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CO_2 \cdot N(C_6H_5)_2$, aus p-Oxybenzaldoxim, 2 Mol. Natriumäthylat und 2 Mol. Diphenylcarbamylchlorid bei $^1/_2$-stdg. Kochen in A., farblose Krystalle aus A., F. 162°. — *Carbäthoxy-p-nitrobenzsynaldoxim*, $C_{10}H_{10}O_5N_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : NO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, aus p-Nitrobenzantialdoxim in wss. NaOH beim Schütteln mit Chlorkohlensäureester in der Kälte, gelbliche Nadeln aus w. A., F. 94°; beim Kochen mit 2-n. NaOH entsteht p-Nitrobenzoesäure, beim Kochen mit A. *Carbäthoxy-p-nitrobenzantialdoxim*, $C_{10}H_{10}O_5N_2$, Nadeln aus A., F. 109°, das beim Kochen mit 2-n. NaOH p-Nitrobenzantialdoxim gibt. — *Carbäthoxy-m-nitrobenzantialdoxim*, $C_{10}H_{10}O_5N_2$, farblose Blättchen aus A., F. 97°. — *Carbäthoxy-p-dimethylaminobenzantialdoxim*, $C_{12}H_{16}O_3N_2$ farblose Tafeln aus A., F. 118°.

Aus Benzantialdoxim und fl. HCl erhält man das Hydrochlorid, F. 105°, von LUXMOORE, das beim Zers. mit Na_2CO_3 wenig syn-Oxim, hauptsächlich aber anti-Oxim gibt; beim Umkrystallisieren geht es in das Oxim vom F. 63° über, das nur syn-Oxim liefert. Benzsynaldoxim gibt mit fl. HCl ein Hydrochlorid, C_7H_8ONCl, F. 103°, das mit Na_2CO_3 hauptsächlich syn-Oxim gibt. Ähnliche Vers. mit p-Nitrobenzaldoxim geben nicht so bestimmte Resultate. Anscheinend wird die Menge des aus anti-Oxim entstehenden, aber syn-Oxim liefernden Hydrochlorids bei tiefen Tempp. vermindert. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 650—81. Juli. [3/5]. South Kensington. Imperial College of Science and Technol. Royal College of Science.)

FRANZ.

M. Busch und **Herm. Kunder**, *Autoxydation von Benzalphenylhydrazon in Alkohol.* BUSCH und DIETZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 3277; C. **1915**. I. 194) haben bereits darauf hingewiesen, daß die primären Prodd. der Autoxydation der Hydrazone nur aus indifferenten Lösungsmitteln, insbesondere KW-stoffen, isolierbar sind, daß dagegen in A. andere Verbb. entstehen (vgl. auch STOBBE, NOWAK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2887; C. **1913**. II. 1739). Die Vff. haben die Autoxydation des Benzalphenylhydrazins in A. wieder aufgenommen. Diese Rk. löst einen ganzen Komplex von Prozessen aus, die neben- u. nacheinander verlaufen und zu einer Reihe zum Teil neuer Reaktionsprodd. führen. Läßt man auf das Benzalphenylhydrazin in alkoh. Suspension Sauerstoffgas einwirken, so erhält man neben einem dunklen, dickfl. Rückstand 8 verschiedene Verbb. Nach beendigter Oxydation erscheint die rotgelbe, alkoh. Lsg. gewöhnlich von flimmernden, gelben Nädelchen getrübt, die sich als das *Benzaldiphenylhydrotetrazon*, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, erweisen. Als weiteres Reaktionsprod. folgt in größerer Menge das *Benzalbenzoyldiphenylhydrotetrazon*, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, das bei vorsichtiger Reduktion glatt in Benzalphenylhydrazin u. Benzoylphenylhydrazin zerfällt u. in reichlicherer Menge bei der Oxydation des Hydrazons in Ggw. von b-Benzoylphenylhydrazin entsteht. Seine B. dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei der Oxydation des Benzalphenylhydrazins zunächst dessen Peroxyd entsteht, das sich in Benzoylphenylhydrazin und weiter in Benzolazobenzoyl, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot CO \cdot C_6H_5$, umwandelt, worauf letzteres sich an unverändertes Hydrazon anlagert. Eine dementsprechende Synthese des obigen Tetrazons läßt sich verwirklichen. Im Gegensatz zu dem Dibenzaldiphenylhydrotetrazon ist das neue Tetrazon auffallend unbeständig. Es geht sehr leicht das *Benzoylformazylbenzol*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(C_6H_5) : N \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$, unter Abgabe von 2 Wasserstoffatomen über. Bei der Reduktion mit Zn und Schwefelsäure zerfällt die Formazylverb. in a- und b-Benzoylphenylhydrazin. Bei der Einw. von HCl gibt sie in alkoh. Lsg. unter Stickstoffentw. neben Benzoesäureäthylester das salzsaure a-Benzoylphenylhydrazin. In konz H_2SO_4 löst sich die Formazylverb. mit blauer Farbe. Sie existiert in zwei, möglicherweise stereoisomeren Formen (I. und II.). Als drittes Reaktionsprod. erhält man bei der Oxydation des Benzalphenylhydrazins das *Benzoylphenylhydrazinobenzalphenylhydrazon*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Diese Verb. entsteht aus dem Benzalbenzoyldiphenylhydrotetrazon durch Umlagerung, die bei längerem Verweilen des Tetrazons in essigsaurer, alkoh. Lsg. erfolgt. Deshalb findet sich das Hydrazonhydrazid immer, und zwar meist in größerer Menge, im Filtrat des Benzalbenzoyldiphenylhydrotetrazons vor. Aufschluß über seinen Aufbau gibt das Verhalten gegen verd. H_2SO_4, die eine Spaltung in Phenylhydrazin und Dibenzoylphenylhydrazins, $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, bewirkt. Als viertes Reaktionsprodukt wird das *Benzolazodiphenylmethan*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2$, gewonnen, das durch Salzsäure quantitativ in Benzophenonphenylhydrazon umgelagert wird. Für die B. der Azokörper kann eine experimentell begründete Erklärung nicht gegeben werden. Das nach der Isolierung des Benzolazodiphenylmethans verbleibende dickfl.

)l enthält *Benzaldehyd* und *Benzoesäure*, auch größere oder geringere Mengen von *-Benzoylphenylhydrazin*. Außerdem findet sich in ihm etwas *Benzophenonphenyl-ydrazon* vor.

I. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \cdot C_6H_5$ / $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot N$ (=)

II. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C \cdot C_6H_5$ (=) / $N \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$

Die Oxydation des Benzalphenylhydrazins wird in der Weise ausgeführt, daß 0 g des Hydrazons in A. (600 ccm) unter Zusatz von Eg. (5 ccm) mit Sauerstoff nter geringem Überdruck geschüttelt werden. Über die Isolierung der im vorher-ehenden erwähnten Reaktionsprodd. ist das Nähere im Original einzusehen. — *Benzalbenzoyldiphenylhydrotetrazon*, $C_{26}H_{22}ON_4$. Bei der Autoxydation des Benzal-henylhydrazins in Ggw. einer gesättigten, alkoh. Lsg. von b-Benzoylphenylhydr-zins oder aus Benzolazobenzoyl in Ä. mittels Benzalphenylhydrazin in Aceton in Ggw. von einigen Tropfen Eg. Gelbe Nadeln, schm. bei 105—106° zu einem raunroten Öl; wl. in A., leichter l. in Aceton, ll. in Bzl. und Chlf. Geht beim rwärmen mit organ. Lösungsmitteln in das Benzoylformazylbenzol über. Löst ich in konz. H_2SO_4 mit violettblauer Farbe. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in g. entstehen Benzalphenylhydrazin u. b-Benzoylphenylhydrazin. — *Benzoylformazyl-enzol*, $C_{26}H_{20}ON_4$. *Niedrig schmelzende Form.* Beim Erwärmen des Benzalbenzoyl-iphenylhydrotetrazins mit konz. Ammoniakfl. in A. bis zur beginnenden Rotfär-ung (bei 50—60°). Schwarzrote Prismen, die bläulichrot durchscheinen; F. 139°; l. in A., leichter l. in Aceton und Ä.; ll. in Bzl. u. Chlf.; l. in konz. H_2SO_4 mit chwach grünstichigem Blau. — *Hochschmelzende Form.* Entsteht zuweilen neben er niedrigschm. Form. Orangerote Prismen, F. 146—147° (Zers.); zeigt das gleiche erhalten wie die niedrigschm. Form. Geht beim Kochen mit A. teilweise in das iedrigschm. Isomere über. — Bei der Reduktion der Formazylverb. mit Zinkstaub nd Schwefelsäure in der Wärme entstehen b-Benzoylphenylhydrazin u. a-Benzoyl-henylhydrazin. — Bei der Einw. von alkoh. HCl auf das in A. suspendierte ormazylderivat erhält man das Chlorhydrat des a-Benzoylphenylhydrazins. — *enzoylphenylhydrazinobenzalphenylhydrazon*, $C_{26}H_{22}ON_4$. Fast farblose Nadeln oder äulen aus sd. A. auf Zusatz von W., F. 177° (Zers.). Benzolhaltige, weiße Nadeln us Bzl., schm. bei 65° unter Abgabe von Bzl. zusammen, wird dann wieder fest nd schm. schließlich bei 176°. Schwach gelbliche Blätter mit 1 Mol. A. aus A., bt oberhalb 110° seinen A. unter Aufschäumen ab, das entstehende Öl wird bald ieder fest, die erstarrte Schmelze verflüssigt sich gegen 176°. Bei längerem iegen an der Luft färben sich die alkoholhaltigen Krystalle unter Verwittern ellgelb. In sd. A. l.; in Ä., Bzl. und Chlf. ll.; zwl. in PAe.; ll. in alkoh. KOH. eigt die BÜLOWsche Rk. Beim Kochen mit A. u. verd. H_2SO_4 entstehen a,b-Di-enzoylphenylhydrazin u. Phenylhydrazin. — *Nitrosamin*, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N : C(C_6H_5) \cdot (C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus der eben beschriebenen Verb. in Eg. mittels Nitrit W. Krystalle aus A. + Ä., F. 114°; sll. in Bzl.; zl. in w. A. Färbt sich an er Luft gelblich; zeigt die LIEBERMANNsche Rk. — *Benzolazodiphenylmethan*, $_{9}H_{16}N_2$. Citronengelbe Blätter oder Nadeln aus A., F. 74—75°; sll. in Ä. und zl., etwas weniger l. in A., l. in PAe. Die gelbe alkoh. Lsg. wird durch Eg. nd Zinkstaub entfärbt und gibt dann beim Verdünnen mit W. ein farbloses Öl. igt man zu der äth. Lsg. des Azokörpers einige Tropfen alkoh. HCl, so erhält an das Benzophenonphenylhydrazon. — *Benzalbenzoylphenyl-p-bromphenylhydro-razon*, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N(C_6H_4Br) \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Benzolazobenzoyl in mittels einer mit etwas Eg. versetzten Lsg. von Benzal-p-bromphenylhydrazin Aceton. Hellgelbe Nadeln aus Aceton + Eg. auf Zusatz von W., schm. bei —98° unter Dunkelrotfärbung. — *Verb.* $C_{26}H_{21}ON_4Br = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_4Br) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Benzalphenylhydrazin und p-Brombenzolazobenzoyl

analog der vorhergehenden Verb. Gelbe Nadeln; schm. bei 109—110° zu einem dunkelroten Öl. — *Benzalbenzoyldi-p-bromphenylhydrazotetrazon*, $C_6H_5 \cdot CH : N N(C_6H_4Br) \cdot N(C_6H_4Br) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Benzal-p-bromphenylhydrazin u. p Brombenzolazobenzoyl. Gelbe Blätter aus Aceton; schm. bei 120—121° zu einem dunkelroten Öl; weniger l. als die beiden Monobromderivate. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2345—58. 21/10. [22/9.] Erlangen. Lab. für angewandte Chemie der Univ.

SCHMIDT.

Le Roy Mc Master und **A. C. Magill**, *Über die neutralen Ammoniumsalze einiger organischer Säuren und deren substituierte Derivate.* Teil 6 (Teil 5: Americ. Journ. Chem. Soc. **37**. 2181; C. **1916**. I. 13). *Substituierte Essigsäuren. Ammoniumtribromacetat*, $CBr_3CO_2(NH_4)$. B. durch Einleiten von NH_3 in die äth. Lsg. der S. in Form glänzender weißer Blättchen, l. in W., Methylalkohol, A. und Essigäther, unl. in Ä., Chlf., Aceton und Bzl. Die wss. Lsg. ist neutral. Das Salz ist nicht hygroskopisch und spaltet keinen NH_3 ab. Bei 50° tritt unter NH_3-Abspaltung schnelle Zers. ein, bei 100° tritt vollständige Verflüchtigung ein. — *Ammoniumphenylbromacetat*, $C_6H_5CHBrCO_2(NH_4)$. B. in Ä. oder A. aus der S. und NH_3. Weißes, amorphes Pulver, in A. krystallinisch, hygroskopisch, sll. in W., es tritt Hydrolyse ein, bei 50° zersetzt sich die Verb. L. in Methylalkohol, Eg. und viel A., swl. in Aceton, unl. in Ä. und Bzl. — *Ammonium-o-nitrophenylacetat* $C_6H_4NO_2CH_2CO_2(NH_4)$. Aus Ä., Aceton oder Essigäther, hellgelbe Krystalle. Swl. in Aceton und Essigäther, sll. in W., Methylalkohol, A. und Eg. Unl. in Bzl. und Chlf. Das Salz ist nicht hygroskopisch, die wss. Lsg. erleidet keine Hydrolyse. Bei 100° wird NH_3 langsam abgespalten. — *Ammoniumphenylamidoacetat*, $C_6H_5CHNH_2CO_2(NH_4)$. B. durch Einw. von NH_3 auf eine alkoh. Suspension der S. Durch Ä. wird ein schwach grünlichgrau gefärbtes Pulver ausgefällt. Sll. in W. und Bzl., wl. in Methylalkohol, A., Essigäther und Eg. Swl. in Aceton. Unl. in Ä. und Chlf. Aus Bzl. schöne, monokline Krystalle. Die wss. Lsg. hydrolysiert langsam. Das Salz verliert kein NH_3, zerfließt aber ein wenig an der Luft. Bei 100° tritt Abspaltung von NH_3 ein. — *Ammoniumglykolat* (*Ammoniumoxyacetat*) $CH_2OHCO_2(NH_4)$. In A. und Bzl. verläuft die Rk. unter B. von sauren Salzen sowie in Aceton und B. von Diacetamin. In Lsg. von Essigäther erhält man schöne, weiße, in W. sll. Krystalle. Die wss. Lsg. wird hydrolysiert. Sll. in Methylalkohol, Eg. und Diacetamin. Wl. in A. und Ä., unl. in Essigäther, Bzl., Chlf. und Aceton. An der Luft tritt Zers. ein, das Salz ist wenig hygroskopisch. Bei 50° tritt Zers. ein.

Substituierte Propionsäuren. Ammonium-α-brompropionat, $CH_3CHBrCO_2(NH_4)$. In Ä. unter Kühlen, nichtkrystallinisches Pulver. L. in A. Aus A. mit Ä. in Form großer, flockiger Krystalle ausfällbar. Sll. in Methylalkohol, Eg. und W. Die wss. Lsg. erleidet leicht Hydrolyse. Das Salz ist ein wenig hygroskopisch. An trockener Luft stabil. Unl. in Essigäther, Chlf., Bzl. und Aceton. Bei 100° tritt langsam Zers. ein. — *Ammonium-β-jodpropionat*, $CH_2JCH_2CO_2(NH_4)$. Aus äth. Lsg. der S. in Form frostartiger Krystalle, die allmählich amorph werden. Wenig zerfließlich, in W. ll., die Lsg. erleidet langsam Hydrolyse. L. in A., Methylalkohol, Eg. und Aceton, wl. in Chlf., Ä. und Essigäther. Unl. in Bzl. Bei längerem Stehen tritt Zers. unter Abscheidung von Jod ein. Bei 100° tritt langsam Zers. ein. — *Ammonium-β-chlorlactat*, $CH_2ClCH(OH)CO_2(NH_4)$. Aus äth. Lsg. körniges Pulver, aus alkohol. Lsg. kleine, weiße Krystalle, nicht hygroskopisch, in trockener Luft stabil. Bei 50° tritt langsam, bei 100° schnell Zers. ein. Sll. in Eg. und W. Die neutrale wss. Lsg. erleidet leicht Hydrolyse. Swl. in Methylalkohol und A., unl. in Ä., Chlf., Aceton, Bzl. und Essigäther.

Höhere Fettsäuren. Ammoniumtrichlorbutyrat, $C_3H_4Cl_3CO_2(NH_4)$. In Ä. wird eine weiße, amorphe Masse gebildet. Aus Lsg. in A., Aceton oder Essigäther

mit Ä. in Form von Krystallen ausfällbar. Ll. in W. Sll. in Methylalkohol, A., Aceton und Essigäther, swl. in Chlf. und Ä., unl. in Bzl., nicht hygroskopisch. Bei 50° wird NH_3 abgespalten. — *Ammoniumcaprylat*, $C_7H_{15}CO_2(NH_4)$. Aus Ä. käseartige M. Aus A. mit Ä. in Form monokliner Krystalle ausfällbar. In wss. Lsg. leicht hydrolysierbar. Wenig hygroskopisch. Sll. in Eg. und A., wl. in Methylalkohol, swl. in Aceton und Essigäther. Unl. in Chlf. Bei langem Stehen tritt Zers. ein. — *Ammoniumcaprat*, $C_9H_{19}CO_2(NH_4)$. Aus Ä. in Form einer feinen, weißen, amorphen Substanz erhalten. Aus A. mit Ä. in Form kleiner, weißer Krystalle. Ll. in W., es tritt langsam Hydrolyse ein. Wenig hygroskopisch. Unl. in Bzl., wl. in Aceton und Ä., ll. in Methylalkohol, A. und Eg. Bei 50° tritt lebhaft Zers. ein. — *Ammoniumlaurat*, $C_{11}H_{23}CO_2(NH_4)$. Aus Ä. weißer, flockiger Nd. Aus A. und Ä. in Form kleiner, weißer Krystalle ausfällbar. Sll. in W., die Lsg. erleidet keine Hydrolyse. L. in A., Methylalkohol und Eg., wl. in Aceton, unl. in Chlf., Ä. und Bzl. Das Salz zerfließt leicht. Bei 50° tritt langsam Zers. ein. — *Ammoniummyristat*, $C_{13}H_{27}CO_2(NH_4)$. Aus Ä. durch Einw. von NH_3 auf die S. feiner, weißer, nicht krystallinischer Nd. Aus A. mit Ä. in Form von Krystallen ausfällbar. Sll. in W., ll. in A., Methylalkohol und Eg., unl. in Ä., Bzl., Aceton und Chlf. In feuchter Luft und bei 50° tritt langsam Zers. ein. — *Ammonium-α-brompalmitat*, $C_{15}H_{30}BrCO_2(NH_4)$. Aus Ä. gelatinöses, bald amorph werdendes Pulver. Aus A. mit Ä. in Form kleiner, frostähnlicher Krystalle ausfällbar. Ll. in W., es tritt langsam Hydrolyse ein. Sll. in Eg., Methylalkohol und A. Beim Erwärmen mit A. tritt B. eines Esters ein. Unl. in Ä., Bzl. und Chlf., wl. in Aceton. NH_3 wird langsam bei 50° abgespalten. Das Salz ist nicht kygroskopisch. — *Ammonium-α-bromstearat*, $C_{17}H_{34}BrCO_2(NH_4)$, Aus Ä. amorph. Aus A. mit Ä. in Form kleiner, weißer Krystalle ausfällbar. Das Salz ist nicht hygroskopisch, in wss. Lsg. tritt Hydrolyse ein. L. in Methylalkohol und A., wl. in k. Aceton und ll. in h. Aceton. In Ä. unl., sowie in Essigäther, Bzl. und Chlf. Mit Eg. wird α-Bromstearinsäure gebildet.

Monobasische ungesättigte Säuren. Ammoniumacrylat, $CH_2CHCO_2(NH_4)$. In Bzl. durch Einw. von NH_3 auf Acrylsäure, resultieren nach dem Verdunsten des Bzls. monokline Krystalle. Wird Ä., A. oder Aceton verwendet, so erhält man eine gelatinöse, hefeartige M., in Essigäther feine, körnige M. Nicht hygroskopisch, selbst bei 100° stabil. Die wss. Lsg. hydrolysiert langsam. L. in W. und Eg., wl. in Methylalkohol und A., unl. in Ä., Chlf., Essigäther, Bzl. und Aceton. — *Ammonium-β-chlorcrotonat*, $C_3H_4ClCO_2(NH_4)$. Aus Ä. kleine flockige Krystalle. Nicht hygroskopisch, in W. sll., die Lsg. hydrolysiert bald. Sll. in Methylalkohol und A. Wl. in Aceton und Essigäther. Unl. in Ä., Chlf. und Bzl., bei 100° tritt keine Zers. ein. — *Ammoniumerucat*, $C_{21}H_{41}CO_2(NH_4)$. Cremefarbener, amorpher Nd., aus A. weiße Krystalle. Die wss. Lsg. erleidet Hydrolyse. Nicht hygroskopisch, bei 100° stabil. Swl. in A. und wl. in Methylalkohol; aus letzterem monokline Krystalle, wl. in Aceton, unl. in Ä., Essigäther und Bzl. Ll. in Eg.

Substituierte Malonsäuren. Ammoniumdimethylmalonat, $(CH_3)_2C(CO_2NH_4)_2$. Bei Verwendung von Ä. weißes, amorphes Pulver. Aus A., Aceton oder Essigäther Krystalle. In W. leicht hydrolysierbar. Das Salz ist äußerst hygroskopisch und leicht zersetzlich. Ll. in Methylalkohol und Eg., wl. in A. und Essigäther, unl. in Ä., Bzl., Chlf. und Aceton. — *Ammoniumdipropylmalonat*, $(C_3H_7)_2C(CO_2NH_4)_2$. Aus A., Aceton oder Essigäther weiße, monokline Krystalle. Aus Ä. amorph. Wenig zerfließlich, in W. wenig hydrolysierbar. Bei 100° tritt langsam Zers. ein. — Ll. in Eg. und Methylalkohol. Wl. in A. und Essigäther, unl. in Ä., Aceton, Chlf. und Bzl. — *Ammoniumisopropylmalonat*, $C_3H_7CH(CO_2NH_4)_2$. Aus A. weiße Krystalle, äußerst hygroskopisch. Sll. in Methylalkohol und Eg. Swl. in A. und Bzl., unl. in Aceton, Essigäther und Chlf. — *Ammoniumbutylmalonat*, $C_4H_9CH(CO_2NH_4)_2$. In

Ä. asbestartige Fasern. In A. rhombische Krystalle. In W. ll., es tritt bald Hydrolyse ein, wenig hygroskopisch. Stabil in Zimmerluft. Sll. in Methylalkohol und Eg., swl. in Essigäther. Unl. in A., Ä., Aceton, Chlf. und Bzl. — *Ammoniumallylmalonat*, $C_3H_5CH(CO_2NH_4)_2$. In A. oder Aceton weiße Krystalle. Äußerst hygroskopisch und zersetzlich. Die wss. Lsg. wird leicht hydrolysiert. Ll. in Methylalkohol und Eg., swl. in A., Essigäther und Aceton, unl. in Chlf., Ä. und Bzl. — *Ammoniumbenzylmalonat*, $C_6H_5CH(CO_2NH_4)_2$. In Ä. amorph, in A. hexagonale Krystalle nicht hygroskopisch, ziemlich stabil. Ll. in W. Sll. in Eg. und Methylalkohol, wl. in A., Essigäther und Chlf., unl. in Ä., Aceton und Bzl.

Substituierte Bernsteinsäuren. Ammoniummonobromsuccinat, $C_2H_3Br\cdot(CO_2NH_4)_2$. In Ä. amorpher Nd. In A. krystallinisch. Nicht hygroskopisch und ziemlich stabil. Sll. in W. und Eg. Die wss. Lsg. ist einige Tage neutral. Wl. in A. und swl. in Methylalkohol, Chlf. und Essigäther. Unl. in Ä., Aceton und Bzl. — *Ammoniumdibromsuccinat*, $C_2H_2Br_2(CO_2NH_4)_2$. In A. wird ein feiner, weißer, körniger Nd. gebildet. In Ä. ein gelatinöser Nd., der zu einem amorphen Pulver zerfällt. Nicht hygroskopisch. Die wss. Lsg. erleidet bald Hydrolyse. Swl. in Methylalkohol. L. in Eg., unl. in Ä., Chlf., Essigäther, Aceton und Bzl.

Ammoniumsuberat, $C_6H_{12}(CO_2NH_4)_2$. Aus A. und Ä. ausfällbar in Form weißer Krystalle. L. in W. und Methylalkohol, wl. in Eg., A. und Bzl., unl. in Aceton, Chlf. und Essigäther. Nicht hygroskopisch. Bei 100° tritt Zers. ein. — *Ammoniumchlorfumarat*, $C_2HCl(CO_2NH_4)_2$. Feines, weißes Pulver. Aus A. kleine, flockige Krystalle. Nicht hygroskopisch. Ll. in W., die Lsg. erleidet keine Hydrolyse. L. in Eg. Swl. in A. und Methylalkohol, unl. in Aceton, Chlf., Ä., Essigäther und Bzl. Es kann ohne Zers. auf 100° erwärmt werden. — Die Unterss. werden fortgesetzt. (Americ. Journ. Chem. Soc. **38**. 1785—1803. September. [18/5.] St. Louis, Mo. Washington Univ. Chem. Lab.) STEINHORST.

Henry Drysdale Dakin, *Die Oxydation von Aminosäuren zu Cyaniden.* DAKIN, COHEN, DAUFRESNE und KENYON (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **89**. 232) haben im *Na-p-toluolsulfochloramid* (vgl. auch C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 150; C. **1915**. II. 1019) eine Substanz gefunden, die mit α-Aminosäuren sehr ähnlich wie NaClO reagiert, dabei den Vorzug hat, daß sowohl seine Lsg. als seine Zersetzungsprodd. neutral sind. Es wurde versucht, den von LANGHELD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2360; C. **1909**. II. 345) angeblich aus *Histidin* durch NaClO erhaltenen *Glyoxalinacetaldehyd* mit dem neuen Reagens in größerer Menge zu gewinnen. Statt dessen wurde das bereits von PYMAN (Journ. Chem. Soc. London **99**. 668; C. **1911**. II. 30) beschriebene *Cyanmethylglyoxalin* erhalten. Weitere Versss. mit anderen Aminosäuren lassen die Rk. als eine solche allgemeiner Natur erscheinen, die offenbar über die Dichloraminsäuren führt:

$$R\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H \longrightarrow R\cdot CH(NCl_2)\cdot CO_2H \longrightarrow R\cdot CN + 2HCl + CO_2.$$

So wurden Spuren *HCN* aus *Glycin* gebildet, in guter Ausbeute *Acetonitril* aus *Alanin*, *Isobutylcyanid* aus *Leucin*, *Benzonitril* aus *α-Aminophenylessigsäure* gewonnen. (Biochem. Journ. **10**. 319—23. Juni. [31/5.] Abt. f. Biochemie u. Pharmakol. d. Medical Research Committee.) SPIEGEL.

J. R. Bailey und L. A. Mikeska, *Über zweibasische Hydrazinosäuren. Hydrazinodiessigsäure*, nach BAILEY und READ (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1747; C. **1914**. II. 978) hergestellt, ist einer weiteren Unters. unterzogen. Im Gegensatz zu CURTIUS und HUSSONG (Journ. f. prakt. Ch. [2] **83**. 271) sind mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd Kondensationsprodd. erhalten. Es sind auch weitere gemischte zweibasische SS, wie Hydrazinoessigpropionsäure und Hydrazinoessigisobuttersäure,

in Form der Benzalderivate hergestellt. Mit Cyansäure in Eg. ist analog früheren Verss. (BAILEY, READ, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1892; C. **1915**. II. 1012) aus Benzalhydrazinopropionsäure Methylbenzalaminohydantoinsäure, $C_6H_5—CH=NN(CONH_2)CH(COOH)CH_3$ erhalten. Unsymmetrische Substitutionsprodd. des Phenylhydrazins können demnach durch Einführung verschiedener Säurereste an den α-N erhalten werden. Aus den angestellten Verss. folgt ganz unerwartet, daß die Benzalverbb. der zweibasischen Hydrazinosäuren mit Ausnahme der Hydrazinodiessigsäure beim Ausfällen der alkal. Lsgg. sogar mit überschüssigen Mineralsäuren $^1/_2$ Atom Alkali gebunden halten. Die erhaltenen Alkaliderivate der Benzalhydrazinoessigpropionsäure, Benzalhydrazinoessigisobuttersäure und Benzalhydrazinodipropionsäure können aus Eg. unverändert umkrystallisiert werden. Infolge der außerordentlich großen hygroskopischen Natur der drei neuen, freien, zweibasischen Hydrazinosäuren ist ihre Darst. in völliger Analysenreinheit unmöglich. Aus den Leitfähigkeitsbestst. folgt, daß die zweibasischen Benzalhydrazinosäuren verhältnismäßig starke Elektrolyte sind, die Ionisation der Benzalhydrazinodiessigsäure beträgt etwa die Hälfte der Oxalsäure. Bei der Best. des Mol.-Gew. der Hydrazinodiessigsäure mittels der Kochpunktmethode bei Verwendung eines Platinwiderstandes tritt ein Zerfall der S. ein, unter den Zersetzungsprodd. sind nachgewiesen: NH_3, HCN und CO_2, Ameisensäure und CH_3OH sind ebenfalls gebildet. Als Zwischenprod. dürfte Methyloximinoessigsäure gebildet sein. Die Unterss. über die Zers. dieser S. sind noch nicht völlig abgeschlossen.

Experimenteller Teil. *Benzalhydrazinodiessigsäure*, $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5CH=N—N(CH_2COOH)_2$. B. durch Lösen von Hydrazinodiessigsäure in 2-n. KOH und Zusatz von Benzaldehyd. Die freie S. resultiert neben dem sauren Kaliumsalz beim Ausfällen mit HCl. Durch Extraktion mit Ä. von dem Salz trennbar. Sll. in A., Ä. und Eg, wl. in Bzl. und Chlf., praktisch unl. in Lg. und PAe. Aus Bzl. lange, schlanke Prismen. Unter Gasentw. F. 123°. In h. W. tritt Hydrolyse ein. Außer dem Ammoniumsalz sind das Pb-, Ca- u. Ba-Salz erhalten. — *Monokaliumbenzalhydrazinodiacetat*, $C_{11}H_{11}O_4N_2K$. Aus absol. A. charakteristische Aggregate mikroskopischer Nadeln. Zersetzungspunkt 210—215°. B. auch durch Einw. von Benzaldehyd auf Monokaliumhydrazinodiacetat oder aus Benzalhydrazinodiessigsäure mit 1 Mol. alkoh. KOH. — *Mononatriumbenzalhydrazinodiacetat*, $C_{11}H_{11}O_4N_2Na \cdot H_2O$. Aus A. mkr., lange, schlanke Nadeln vom Zersetzungspunkt 338°. — *Monokalium-o-oxybenzalhydrazinodiacetat*, $C_{11}H_{11}O_5N_2K \cdot {}^1/_2H_2O$. Aus absol. A. mkr. Nadeln, die einen schwachgelben Stich besitzen, Zersetzungspunkt 212°. — *Mononatriumsalz der Benzalhydrazinoessigpropionsäure*, $C_{24}H_{27}O_{10}N_4Na$. Zur B. werden 10,6 g Monochloressigsäure in 50 ccm W. mit 22,75 g K_2CO_3 versetzt und mit 10 g Alanin 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, worauf zur Trockne gedampft wird. In den mit 100 ccm Methylalkohol aufgenommenen Rückstand wird HCl eingeleitet. Nach Entfernung des A. wird in W. gel. und mit $NaNO_2$ versetzt. Das Nitrosamin fällt als gelbes Öl in guter Ausbeute aus: in 50%ig. A. wird mit 3%ig. Na-Amalgam die Reduktion zum Äthylester der Nitrosiminoessigpropionsäure vorgenommen. Das verseifte Prod. wird sodann mit Benzaldehyd in alkal. Lsg. kondensiert. Aus A. und Eg. charakteristische rechtwinklige, dünne Platten (u. Mk.). Bei 220° tritt Bräunung ein, bei 330° völlige Zers. Mit Salicylaldehyd resultiert analog die Verb. $C_{24}H_{27}O_{10}N_4Na$ vom F. 222° (aus A.). — *Iminoessigpropionsäurehydrochlorid*, $C_5H_{10}O_4NCl = HCl \cdot HN{<}^{CH_2COOH}_{CH(CH_3)COOH}$. B. durch Kochen der vorstehenden Nitrosoverb. mit HCl und Eindampfen zur Trockne. Aus A. mit Ä. ausfällbar. F. 223° unter Zers. — *Monokaliumsalz der Benzalhydrazinoisobuttersäure*, $C_{26}H_{31}O_8N_4K$. B. durch 2-stdg. Kochen von 24,7 g Benzalhydrazinoisobuttersäure in 160 ccm W. mit 32 g K_2CO_3 und Versetzen mit Eg. von der Ausgangssäure mit A.-Ä. trennbar.

Radiale Büschel langer, schlanker Prismen vom Zersetzungspunkt 209°. — *Benzalhydrazinoessigisobuttersäure*, $C_{13}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5CH{=}N{-}N(CH_2COOH)[C(CH_3)_2COOH]$ B. durch Kochen von 2 g Benzalhydrazinoisobuttersäure, 2,5 g Monochloressigsäure und 4,5 g K_2CO_3 in W. Die mit 4 ccm konz. H_2SO_4 versetzte Lsg. wird zur Entfernung des abgespaltenen Benzaldehyds mit Wasserdampf destilliert. Die mit NH_3 versetzte Lsg. der Hydrazinosäure wird dann mit Benzaldehyd kondensiert und mit Eg. ausgefällt. Durch Ä. wird von Benzalhydrazinoisobuttersäure getrennt. Die erhaltene gemischte S. ist in W. l., wl. in A., Chlf. und Bzl. Aus A. kurze Nadeln. F. 202° (unter Zers.). — *Monokaliumsalz der Benzalhydrazinodipropionsäure*, $C_{26}H_{31}O_8N_4K$. B. durch Einw. von 1 Mol. α-Brompropionsäure auf 1 Mol. Hydrazinopropionsäure in Ggw. von 2 Mol. K_2CO_3 in 10 ccm W. für jedes Gramm Hydrazinopropionsäure, nebenbei entsteht in geringer Menge *Hydrazopropionsäure* und nachheriger Kondensation mit Benzaldehyd. Das gleiche Monokaliumsalz resultiert auch durch Einw. von α-Brompropionsäure auf Benzalhydrazinopropionsäure, sowie durch Einw. von α-Brompropionsäure auf Hydrazinhydrat in alkal. Lsg. und nachherige Kondensation mit Benzaldehyd. Die Benzalhydrazinopropionsäure wird durch Ä.-Extraktion von dem K-Salz getrennt. Das Salz bildet aus absol. A. dünne Platten, die bei 210° (unter Zers.) schmelzen. Wird die gebildete Benzalhydrazinopropionsäure, $C_{10}H_{12}O_2N_2$, vom F. 106° (unter Zers.) mit Wasserdampf destilliert, so tritt nur teilweise Lsg. ein; ein Teil scheidet sich als Schmiere aus. Durch Einengen der filtrierten Lsg. und Ausfällen mit Ä. resultiert die *Hydrazinopropionsäure*, $C_3H_8O_2N_2$, vom F. 180° (unter Zers.) (vgl. Thiele, Bailey, Liebigs Ann. **303**. 85; C. **98**. II. 1260). Die erhaltene Schmiere hat den F. 90° und den Zersetzungspunkt 105°. Unl. in W., Alkalien u. Mineralsäuren, sonst l. — *Äthylhydrazopropionat*, $C_{10}H_{20}O_4N_2 = CH_3CH(COOC_2H_5)NH{-}NHCH(COOC_2H_5)CH_3$. B. aus dem Filtrat von Benzalmono- und -dipropionsäure beim Eindampfen und Verestern. Identisch mit dem Ester, erhalten aus Hydrazopropionitril. F. 76°. Aus PAe. lange Prismen. — *Äthylsemicarbazinodipropionat*, $C_{11}H_{21}O_5N_3 = NH_2CONHN[CH(CH_3)COOC_2H_5]_2$. B. durch Hydrolyse des Monokaliumsalzes der Benzalhydrazinodipropionsäure mit verd. HCl. Die mit Wasserdampf destillierte Lsg. wird im Vakuum eingeengt und der Rückstand mit alkoh. HCl 12 Stdn. stehen gelassen. Das im Vakuum von A. befreite Prod. wird mit KCNO behandelt; l. in h. Bzl., wl. in h. Ä., ll. in A. und Chlf., swl. in k. W., unl. in PAe. Aus Bzl. F. 159° unter Zers. Durch Oxydation mit saurem Permanganat dürfte Äthylsemicarbazinopyruvat, $NH_2CO{-}NHN{=}C(CH_3)COOC_2H_5$ (vgl. Thiele, Bailey, l. c.), entstanden sein, eine Identifikation war wegen Materialmangel nicht möglich. — *Äthylsemicarbazinopropionat*, $C_6H_{13}O_3N_3$, wird mit den früher beschriebenen Eigenschaften durch Erwärmen von 1 Mol. Semicarbazid und 3 Mol. α-Brompropionsäure bei Ggw. von 3 Mol. KOH in wss. Lsg. auf 60° und Veresterung erhalten. — *Methylbenzalaminohydantoinsäure*, $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5CH{=}N{-}N(CONH_2)\cdot CH(CH_3)COOH$. B. durch Zusatz von 1 g KCNO zu einer Lsg. von 2 g Benzalhydrazinopropionsäure in 10 ccm Eg. Mit W. ausfällbar. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln swl., l. in A., woraus radiale Büschel kurzer, dicker, diamantartiger Krystalle resultieren. F. 180°. In verd. H_2SO_4 wird Benzaldehyd abgespalten, wobei wahrscheinlich 5-Methyl-1-aminohydantoin gebildet wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1771—84. September. [12/6.].) Steinhorst.

S. L. P. Sörensen, *Untersuchungen über die Synthese der Aminosäuren. X. Allylhippursäure.* (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **11**. 212—22. [Juli 1915]. — C. **1908**. II. 1592.) Düsterbehn.

Einar Hammarsten, *Untersuchungen über die Synthese der Aminosäuren. XI. 1. α-Amino-γ,δ-dioxyvaleriansäure. 2. γ-Oxyprolin. 3. α,δ-Diamino-γ-oxy-*

valeriansäure. (Vgl. vorsteh. Ref., sowie E. FISCHER u. A. KRÄMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2728; C. **1908**. II. 1340.) *Allylhippursäureäthylester*, $C_{14}H_{17}O_3N$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot COOC_2H_5$, aus der Allylhippursäure u. HCl-Gas in absol.-alkoh. Lsg., prismatische Nadeln aus PAe., F. 54,5° (MAQUENNEscher Block), ll. in Ä., Chlf., Bzl., zwl. in h. PAe., unl. in k. W., wl. in h. W. Addiert in Chlf.-Lsg. 2 Atome Brom. — *α-Benzoylamino-γ,δ-dibrom-n.-valeriansäureäthylester*, $C_{14}H_{17}O_3NBr_2$ = $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot COOC_2H_5$, rechtwinklige Nadeln aus verd. A., F. 96,5—97,5° (MAQUENNEscher Block), ll. in Ä., A., Bzl., swl. in W., ziemlich beständig gegen W. — Die Bromierung der freien *Allylhippursäure* vollzieht sich wie diejenige des Äthylesters in Chlf.-Lsg., jedoch krystallisiert die entstehende *α-Benzoylamino-γ,δ-dibrom-n.-valeriansäure*, $C_{12}H_{13}O_3NBr_2$, nur schwierig aus A. + Ä., F. 203—204° (MAQUENNEscher Block) unter Zers., ll. in A., unl. in Ä. Behandelt man das rohe Dibromderivat in alkoh. Lsg. mit der berechneten Menge Barytwasser oder — weniger gut — direkt mit sd. W. oder mit der berechneten Menge Silber- oder Alkalisalz, so erhält man in einer Ausbeute von weniger als 30% das *α-Benzoylamino-δ-brom-γ-oxyvalerolacton*, $C_{12}H_{12}O_3NBr$ = $CH_2Br\cdot\overline{CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot O}$, Krystalle aus Bzl. oder W., F. 162,5—163° (MAQUENNEscher Block), wl. in k., leichter in sd. A., Bzl. u. Chlf., wl. in Ä., l. in sd. W. unter Zers. — Behandelt man dieses Lacton oder die Mutterlauge desselben mit überschüssigem Barytwasser, so gelangt man zur *α-Benzoylamino-γ,δ-dioxyvaleriansäure*, die beim Kochen mit $^1/_5$-n. H_2SO_4 in *α-Benzoylamino-γ,δ-dioxyvalerolacton*, $C_{12}H_{13}O_4N$ = $CH_2OH\cdot\overline{CH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot O}$, dünne, rechtwinklige Tafeln oder Blättchen aus W., F. 167—168° (MAQUENNEscher Block), ll. in A. und h. W., wl. in k. W., swl. in Ä., übergeht.

Wird dieses Benzoylaminodioxyvalerolacton, mit konz. HCl auf dem Wasserbade erhitzt, so erfolgt Spaltung in Benzoesäure und *α-Amino-γ,δ-dioxyvalerolacton;* dessen Chlorhydrat, $C_5H_9O_3N\cdot HCl$, in Nadeln, F. 189—193° (MAQUENNEscher Block) unter Zers., ll. in W., wl. in A. u. Ä., krystallisiert. Durch Behandeln des Chlorhydrats mit Silbercarbonat und des vom gel. Ag befreiten Filtrats mit Kupfercarbonat erhält man das Cu-Salz der Aminodioxyvaleriansäure, $(C_5H_{10}O_4N)_2Cu$, als hellazurblaue, aus feinen Nadeln bestehende Krystallkörner, ll. in W., unl. in A. und Äther.

Kocht man die verd. alkoh. Lsg. der *α*-Benzoylamino-*γ,δ*-dibromvaleriansäure (die Mutterlauge vom *α*-Benzoylamino-*δ*-brom-*γ*-oxyvalerolacton) mit überschüssigem $BaCO_3$ am Rückflußkühler, so erfolgt unter Wanderung der Benzoylgruppe B. von *γ-Oxybenzoylprolin*, $C_{12}H_{13}O_4N$ = $C_6H_5\cdot COO\cdot\overline{CH\cdot CH_2\cdot CH(COOH)\cdot NH\cdot CH_2}$, lange, rechtwinklge Nadeln aus A., F. 158—161° (MAQUENNEscher Block), ll. in h. W. und h. A., weniger in k. W., swl. in sd. Bzl. und Chlf., unl. in Ä., Geschmack sehr bitter. Unter dem Einfluß von sd. Barytwasser geht diese Verb. in das *γ-Oxyprolin*, F. 261—262° (MAQUENNEscher Block) über.

Durch Behandeln des *α*-Benzoylamino-*δ*-brom-*γ*-oxyvalerolactons in absol.-alkoh. Lsg. mit NH_3-Gas gelangt man zum *α-Benzoylamino-γ-oxypiperidon*, $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot\overline{CH\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO}$, rechtwinklige Nadeln aus Alkohol, F. 225—226° (MAQUENNEscher Block), zwl. in h., swl. in k. W., wl. in A., unl. in Chlf. u. Ä. Geht unter dem Einfluß von sd. Barytwasser in *α-Benzoyl-γ-oxyornithin*, $C_{12}H_{17}O_4N_2$ = $NH_2\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot COOH$, prismatische Nadeln aus W., F. 255—256° (MAQUENNEscher Block), ll. in k. W., kaum l. in absol. A., über. Durch Erhitzen mit konz. HCl auf dem Wasserbade wird die Verb. in Benzoesäure und *γ-Oxyornithin* zerlegt Pikrat, $C_5H_{12}O_3N_2\cdot C_6H_4O_7N_3 + H_2O$, hellgelbes, aus mkr. Nadeln bestehendes Krystallpulver aus W., F. 185—190° (MAQUENNEscher Block)

per errata V. 92 pt. A p. 1967

unter Zers.; swl. in k., leichter in h. W., unl. in A. und Ä. $(C_5H_{13}O_3N_2)_2PtCl_6$ - 1,5 (oder auch 1) H_2O, kurze, dicke, gelbliche, zu Büscheln vereinigte Nadeln, zer sich bei 100° teilweise. (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **11**. 223—62. (Sep 1915.)

DÜSTERBEHN.

E. Puxeddu und **L. Scaffidi**, *Über die Polymeren des Anethols und des Is safrols.* In Fortsetzung früherer Unterss. (Gazz. chim. ital. **43**. I. 128; C. **1913**. 1598) über Polymere von Phenolen mit Propenylrest haben die Vff. jetzt einig Polymere des Anethols und des Isosafrols untersucht. Das polymere *Anethol*, da sogen. *Anisoin* oder harzige Anethol, ist bisher nach verschiedenen Methoden e halten worden. Die Vff. haben die Polymerisation nach drei Methoden (Einw. vo H_2SO_4, von Jod in Aceton u. von sublimiertem $FeCl_3$ in Ä. auf Anethol) wiederho und in allen Fällen eine weiße, fast immer amorphe, zuweilen krystallinische Sub stanz vom F. 205—210° erhalten. F. und Löslichkeit differieren etwas je nach de Art der Herst. Bei der Einw. von sublimiertem Eisenchlorid auf eine Lsg. vo Anethol in Ä. entsteht neben dem in Ä. gel. bleibenden Anisoin eine amorph pulvrige Fällung, die als neues *Polymeres des Anethols* anzusehen und von de übrigen Polymeren verschieden ist. Es konnte nicht ganz rein erhalten werde Bei seiner trockenen Dest. entsteht kein Isoanetol. Bei der Einw. von sublimierte

$$\begin{matrix} R\cdot CH-CH-CH_3 \\ R\cdot CH-CH-CH_3 \end{matrix}$$

Eisenchlorid auf eine äth. Lsg. von *Isosafrol* entsteht da schon früher (l. c.) untersuchte *polymere Isosafrol*. Es is nach dem kryoskopischen Verhalten ein Dimeres von de Zus. $C_{20}H_{24}O_4$. Die hier besprochenen Polymeren haben wahrscheinlich neben stehende Struktur.

Experimentelles. *Anisoin.* Aus Anethol mit konz. H_2SO_4. Weißes, meis amorphes, zuweilen krystallinisches Pulver. F. 205—210°, sll. in Bzl., ll. in Essig ester, Aceton und Ä., unl. in Alkalien, unl. in A. Reagiert nicht mit Salzsäure aber heftig mit starker Salpetersäure. Daneben entsteht ein in Ä. unl. *polymere Anethol*, $(C_{10}H_{12}O)_x$. Gelbliches, krystallinisches Pulver. F. ca. 250°, unl. in Ä., A Aceton, l. in Bzn. — *Anisoin.* Aus Anethol in Aceton mit Jod. Weißes, amorphe Pulver, F. 185°. — *Anisoin*, $(C_{10}H_{12}O)_x$. Aus Anethol in Ä. mit sublimiertem Eisen chlorid. Amorphes Pulver, F. 210°, l. in Ä. u. Eg., unl. in A. Daneben entsteh ein in Ä. unl. *polymeres Anethol*, $(C_{10}H_{12}O)_x$. Weißes Pulver, unl. in Aceton, Ä. und A., l. in Bzl. und Chlf., F. über 300°. Das mit konz. H_2SO_4 dargestellte Anisoi liefert bei der Bromierung in Ä. anscheinend ein Gemisch von Mono- u. Dibrom verb. Das mit $FeCl_3$ dargestellte Anisoin nimmt viel weniger Brom auf. — *Poly meres Isosafrol.* Aus Isosafrol in Ä. mit $FeCl_3$. Weißes, krystallinisches Pulve aus PAe., F. 92°. Ist dimer. (Gazz. chim. ital. **46**. II. 169—76. 20/9. Cagliari Inst. f. allgem. Chemie.)

POSNER.

E. Puxeddu und **E. Marica**, *Über die Konstitution und die stereochemischen Isomerien der Polymeren von Phenolen mit Propenylrest.* Die Vff. diskutieren die verschiedenen Konstitutions- u. Isomeriemöglichkeiten der *Polymeren von Phenolen mit Propenylrest* (vgl. vorst. Ref.). Sie kommen zu der Ansicht, daß eine diphenyl- artige Bindung der Benzolkerne aneinander auszuschließen ist. Da die Polymeren nach ihrem chemischen Verhalten auch keine Doppelbindung mehr enthalten, bleibt

$$\begin{matrix} Ar\cdot CH-CH-CH_3 \\ Ar\cdot CH-CH-CH_3 \end{matrix}$$

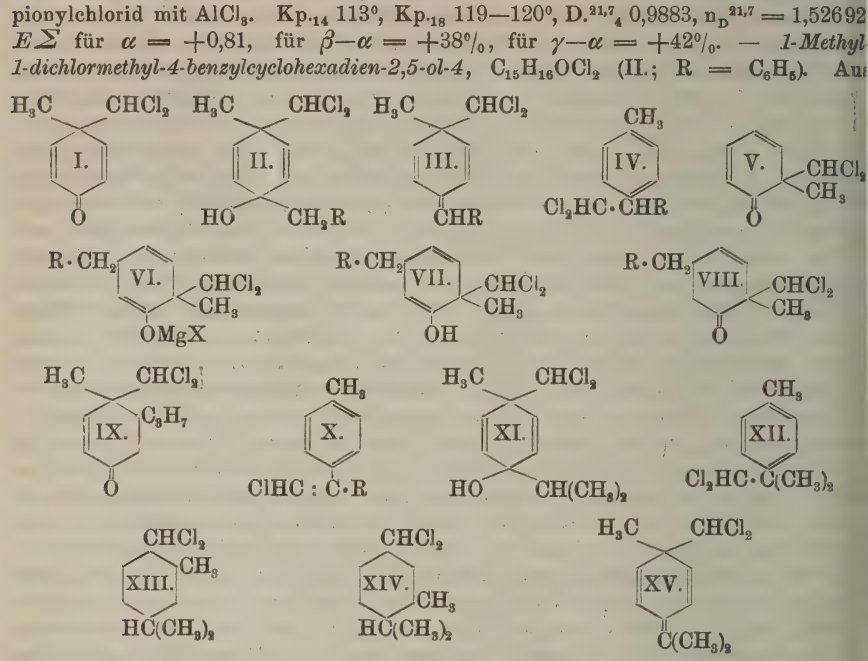
nur die Möglichkeit einer Tetramethylenstruktur ent- sprechend nebenstehender Formel. Die Vff. besprechen dann die Möglichkeiten von Stereoisomerien, die sich aus der Lage der Wasserstoffatome u. Substituenten zur Ebene des Vierringes ergeben. Die Tetramethylenkonstitution ist außer für die hier besprochenen Polymeren auch für alle anderen Polymeren anzunehmen, die durch Verschmelzung zweier ungesät-

tigter Ketten entstehen. (Gazz. chim. ital. **46**. II. 177—86. 20/9. Cagliari. Inst. f. allgem. Chemie.) POSNER.

K. v. Auwers, *Zur Kenntnis der aus Phenolen und Chloroform entstehenden hydroaromatischen Ketone und ihrer Umwandlungen.* Die früheren Untersss. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1357. 1377; C. **1915**. II. 1072. 1074) haben ergeben, daß die genannten Körper sich je nach ihrer Zugehörigkeit zur o- oder p-Reihe gegen GRIGNARDsches Reagens verschieden verhalten. Die p-Derivate (I.) liefern in normaler Weise zuerst tertiäre Alkohole (II.), dann durch Wasserabspaltung Semibenzolderivate (III.) und schließlich durch Umlagerung echte aromatische Verbb. (IV.). Dagegen lagern die Verbb. der o-Reihe (V.) Magnesiumhalogenalkyl in 1,4-Stellung an (VI.) und werden dadurch in einfache ungesättigte hydroaromatische Ketone verwandelt (VII., bezw. VIII.). Beide Reihen von Umsetzungen verlaufen in den bisher mitgeteilten Fällen ganz einheitlich. Es war aber nicht ausgeschlossen, daß aus den Ketonen der p-Reihe in bestimmten Fällen neben den tertiären Alkoholen (II.) oder an deren Stelle einfach ungesättigte Ketone, wie bei den o-Derivaten, entstehen würden. Um dies zu prüfen, hat Vf. jetzt statt der bisher verwendeten Methyl- und Äthylverbb. Propyl-, Isopropyl- und Benzylmagnesiumhalogenide auf das *1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-on-4* (I.) einwirken lassen. Während in den beiden anderen Fällen nur die tertiären Alkohole (II.) entstanden, lieferte die Isopropylverb. regelmäßig als Nebenprod. nicht unbeträchtliche Mengen eines Ketons, dem sehr wahrscheinlich die nach den KOHLERschen Arbeiten zu erwartende Konstitution IX. zukommt. Es macht sich also die größere Neigung der Radikale mit verzweigter Kette zur Anlagerung in der 1,4-Stellung geltend. Die neuen Alkohole gleichen den früher beschriebenen Gliedern dieser Körpergruppe (vgl. LIEBIGS Ann. **352**. 229; C. **1907**. I. 1580). Wie jene sind sie wenig beständig, doch ist der Grad ihrer Unbeständigkeit verschieden. Verhältnismäßig beständig ist die Propylverb. (II.; R = C_2H_5), sehr unbeständig die Isopropylverb. (XI.), während die Benzylverb. (II.; R = C_6H_5) in der Mitte steht. Die Haltbarkeit dieser hängt offenbar von Zufälligkeiten ab, die man nicht in der Hand hat. Das Auftreten isomerer Modifikationen, wie bei einzelnen niedrigeren Homologen, wurde hier nicht beobachtet. Durch Wasserabspaltung gehen die Alkohole in die sehr labilen Semibenzolderivate (III. und XV.) über, die durch stärkeres Erhitzen gleich in die isomeren aromatischen Chloride (IV. und XII.) verwandelt wurden. Durch sd. alkoh. KOH werden die aus der Propyl- und der Benzylverb. erhaltenen aromatischen Chloride (IV.; R = C_2H_5 oder C_6H_5) in die Styrolderivate (X.; R = C_2H_5 oder C_6H_5) verwandelt, während das aus der Isopropylverb. (XI.) erhaltene aromatische Chlorid (XII.) kaum angegriffen wird. Außerdem wird dieses Chlorid stets mit einem isomeren Körper (wahrscheinlich XIII. oder XIV.) gemischt erhalten, so daß bei der Umlagerung des entsprechenden Semibenzolderivates (XV.) teilweise die $CHCl_2$-Gruppe in die p-ständige Seitenkette, teilweise aber anscheinend die CH_3-Gruppe in den Kern wandert, wie dies auch schon früher beobachtet worden ist. Dieser Annahme entsprechen die Eigenschaften des aus dem Chlorid mit H_2SO_4 entstehenden Aldehyds. Bei dem Semibenzolderivat XV. scheint also ein gewisser Widerstand gegen die B. des Umlagerungsprod. mit tertiärem Radikal (XII.) zu bestehen.

Experimentelles. *1-Methyl-1-dichlormethyl-4-n-propylcyclohexadien-2,5-ol-4*, $C_{11}H_{16}OCl_2$ (II.; R = C_2H_5). Aus 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-on-4 mit Magnesiumpropyljodid. Weiße Prismen aus PAe., F. 79°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Liefert beim Erhitzen auf 115—145° *1-Dichlor-2-p-tolylbutan*, $C_{11}H_{14}Cl_2$ (IV.; R = C_2H_5). Farbloses Öl. Kp.$_{15}$ 134°, D.$^{19,8}_4$ 1,1117, $a_D^{19,8}$ = 1,52827. $E\Sigma$ für α = +0,45, für $\beta-\alpha$ = +16%, für $\gamma-\alpha$ = +15%.

Liefert beim Kochen mit alkoh. KOH *4-Methyl-α-äthyl-β-chlorstyrol*, $C_{11}H_{13}Cl$ (X. R = C_2H_5). Farbloses Öl. Kp.$_{15}$ 117—118°, D.$^{20}_4$ 1,0361, n_D^{20} = 1,5417. $E\Sigma$ für α = +0,53, für $\beta-\alpha$ = +30%, für $\gamma-\alpha$ = +33%. Liefert mit Permangana in wasserhaltigem Aceton *p-Tolyläthylketon.* Entsteht auch aus Toluol und Pro pionylchlorid mit $AlCl_3$. Kp.$_{14}$ 113°, Kp.$_{18}$ 119—120°, D.$^{21,7}_4$ 0,9883, $n_D^{21,7}$ = 1,52692 $E\Sigma$ für α = +0,81, für $\beta-\alpha$ = +38%, für $\gamma-\alpha$ = +42%. — *1-Methyl 1-dichlormethyl-4-benzylcyclohexadien-2,5-ol-4*, $C_{15}H_{16}OCl_2$ (II.; R = C_6H_5). Au



1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-on-4 mit Magnesiumbenzylchlorid. Weiße Nadeln aus Lg., F. 94°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, swl. in PAe. Liefert beim Erhitzen *2-Dichlor-1-p-tolyl-1-phenyläthan*, $C_{15}H_{14}Cl_2$ (IV.; R = C_6H_5). Flache Prismen aus PAe. oder Methylalkohol, F. 94—95°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *1-Phenyl-1-p-tolyläthan*, $C_{15}H_{16}$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. Aus vorstehender Verb. mit Natrium und sd. A. Farbloses Öl. Kp.$_{14}$ 154—155,8°, D.$^{17,2}_4$ 0,9847, $n_D^{17,2}$ = 1,56590. $E\Sigma$ für α = +0,33, für $\beta-\alpha$ = +15%, für $\gamma-\alpha$ = +18%. — *4-Methyl-α-phenyl-β-chlorstyrol*, $C_{15}H_{13}Cl$ (X.; R = C_6H_5). Aus dem 2-Dichlor-p-tolylphenyläthan beim Kochen mit alkoh. KOH. Farblose Krystalle aus PAe. oder Methylalkohol, F. 79—80°. Liefert mit Permanganat Phenyl-p-tolylketon. — *1²,1²-Dichlor-tert.-butyl-4-methylbenzol*, $C_{11}H_{14}Cl_2$ (XII.). Aus 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-on-4 mit Magnesiumisopropylbromid; durch Erhitzen des Rohprod. auf 160°. Kp.$_{18}$ 146—148°. Farbloses, stark lichtbrechendes Öl. War vielleicht nicht ganz einheitlich. Liefert bei der Reduktion mit Natrium und feuchtem Ä. *p-tert. Butyltoluol*, Kp. 190°. Entsteht auch aus Toluol und tert. Butylchlorid. D.$^{13,25}_4$ 0,8667, $n_D^{13,25}$ = 1,49465. $E\Sigma$ für α = +0,30, für $\beta-\alpha$ = +13%, für $\gamma-\alpha$ = +15%. — *Aromatischer Aldehyd* $C_{11}H_{14}O$. Aus dem 1²,1²-Dichlor-tert.-butyl-4-methylbenzol mit eiskalter, konz. H_2SO_4. Wird über das Semicarbazon gereinigt. Farbloses, schwach grünstichiges Öl von rosenähnlichem Geruch. Kp.$_{14}$ 122—123°, D.$^{17,4}_4$ 0,9813, $n_D^{17,4}$ = 1,53628. $E\Sigma$ für α = +1,25, für $\beta-\alpha$ = +58%, für $\gamma-\alpha$ = +64%. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{17}ON_3$. Blättchen oder Nädelchen aus Methylalkohol, F. 206—209° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Der Aldehyd liefert bei der Oxydation an der Luft eine *Säure* $C_{11}H_{14}O_2$.

Durchsichtige Rhomben oder weißes Krystallpulver, F. 91—92°. [Zum Vergleich mit vorstehendem Aldehyd wurde Dimethyl-p-tolylacetaldehyd auf folgendem Wege dargestellt: *p-Methylmandelsäure.* Aus p-Tolylaldehyd, F. 145—146°. — *Methylester,* $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2CH_3$. Weißes Krystallpulver aus PAe., F. 48—50°; sll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — *1,1-Dimethyl-2-p-tolyläthylenglykol,* $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$. Aus vorstehendem Ester mit Magnesiummethyljodid. Dickfl., farbloses Öl. Prismen aus PAe., $Kp._{14}$ 168°, F. 56,5—57,5°; wl. in W., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Liefert beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 *Dimethyl-p-tolylacetaldehyd,* $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$. Farbloses, angenehm riechendes Öl. $Kp._{24}$ 128—129°, $D.^{17,4}_4$ 0,9706, $n_D^{17,4} = 1{,}51204$. $E\Sigma$ für $\alpha = +0{,}44$, für $\beta - \alpha = +18\%$, für $\gamma - \alpha = +20\%$. — *Semicarbazon.* Prismen aus Methylalkohol, F. 172°. — *Oxim.* Prismen aus Methylalkohol, F. 73—74°.] — *1-Methyl-1-dichlormethyl-2-isopropylcyclohexen-5-on-4,* $C_{11}H_{16}OCl_2$ (IX.). Als Nebenprod. bei der Einw. von Magnesiumisopropylbromid auf 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-on-4; in den höher sd. Fraktionen. Farblose Prismen aus PAe., F. 84°; ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — *Semicarbazon,* $C_{12}H_{19}ON_3Cl_2$. Weiße Nädelchen aus Methylalkohol, F. 191—196° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. — *p-Nitrophenylhydrazon,* $C_{17}H_{21}O_2N_3Cl_2$. Gelbe Nädelchen aus verd. A., F. 185°. — *Oxim,* $C_{11}H_{19}ONCl_2$. Mit salzsaurem Hydroxylamin. Prismen aus verd. Methylalkohol, F. 120—121°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Isomeres Oxim,* $C_{11}H_{19}ONCl_2$. Mit freiem Hydroxylamin. Flache Nadeln aus Methylalkohol oder verd. A., F. ca. 142° unscharf. — *Bromid,* $C_{11}H_{16}OCl_2Br_2$. Mit Brom in k. Schwefelkohlenstoff. Prismen aus PAe., F. 139—141°. — *Benzalderivat,* $C_{25}H_{26}O_2Cl_2$. Aus dem Keton und Benzaldehyd in A. bei Ggw. von NaOH. Flache Nädelchen aus A., F. 173°. — *Oxim* des 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-on-4, $C_8H_9ONCl_2$ (analog I.). Farblose Blättchen aus PAe., F. 65—66°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *p-Nitrophenylhydrazon* des 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-on-4. F. 196° bei mäßig schnellem Erhitzen. — *1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,4-on-6* (V.) reagiert weder mit Semicarbazid, noch mit p-Nitrophenylhydrazin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2389—2410. 21/10. [3/10.] Greifswald und Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

George Watson Hargreaves, *Das ätherische Öl von Cinnamomum Oliveri Bail.) oder Brisbane Sassafras.* 71 kg der Rinde von Cinnamomum Oliveri geben bei der Dest. mit Dampf 1700 ccm Öl von $D.^{23}$ 1,030 und $n_D^{23} = 1{,}5165$, das durch fraktionierte Dest. unter 30 mm in 4 Fraktionen zerlegt wird. Die erste Fraktion, $Kp._{30}$ 77—78°, besteht aus *Pinen* (12—15% des Öles), die zweite, $Kp._{30}$ 90 bis 120°, aus *d-Campher* (18—20%), die dritte, $Kp._{30}$ 125—130°, aus *Safrol,* $C_{10}H_{10}O_2$, F. 8°, $D.^{18}$ 1,09, $n_D^{20} = 1{,}535$ (25—27%), und die vierte, $Kp._{30}$ 140—150°, aus *Eugenylmethyläther,* Kp. 244°, $n_D^{27} = 1{,}5305$ (40—43%). Das äth. Öl der Blätter enthält zu 25% ein Gemisch von Pinen und einem anderen Terpen, wahrscheinlich *Phellandren,* dann etwa 60% d-Campher und schließlich 15% eines Gemisches eines *Phenols* $C_{10}H_{15}O_2$ (?), goldfarbig, gibt in A. mit $FeCl_3$ eine grüne Färbung, mit anderen Stoffen. Safrol und Eugenylmethyläther fehlen in den Blättern (vgl. SCOTT, Journ. Chem. Soc. London **101**. 1612; C. **1912**. II. 1823). (Journ. Chem. Soc. London **109**. 751—54. August. [7/3.] Brisbane. Univ. of Queensland. Chem. Lab.) FRANZ.

Georg Cohn, *Künstliche Harzsäuren.* Bei Einw. von *Formaldehyd* auf *Phenoxacetsäuren* entstehen *Harze* von stark saurem Charakter. Ihre NH_4-Salze reagieren neutral. Mit konz. H_2SO_4 geben sie rote Färbungen. Die *Acetsäuren aus*

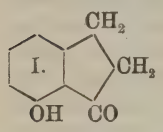
Kresol, Guajacol, Eugenol, Carvacrol, Resorcin usw. liefern analoge Substanzen, wie *Phenoxacetsäure* mit CH_2O. — *α-Naphthoxacetsäure* gab mit CH_2O eine abweichende Verb., die eine *Methylendi-α-naphthoxacetsäure* zu sein scheint. — Zu *Harzsäuren* kann man ferner durch Kondensation der alkal. *Phenol-Formaldehydharze* mit *Chloressigsäure* gelangen. Die Harzsäuren enthalten den Komplex $O—CH_2—CO_2H$ und haben hohes Mol.-Gew. Die als Ausgangsmaterial dienenden SS. entstehen in bester Ausb. durch Einw. von Phenolen auf Chloressigsäure in alkal. Lsg. Als Kondensationsmittel für die Rk. mit CH_2O ist *HCl* geeignet. Borsäure bewirkt keine, Al-Sulfat keine nennenswerte Kondensation. Ebenso versagte Hexamethylentetramin und NaOH. — *Phenoxacetharzsäure.* Ein Gemisch von 50 g *Phenoxacetsäure*, 50 g CH_2O-Lsg. und 20 g konz. HCl wird 4—5 Stdn. erhitzt. Nach Verdampfen der HCl wird das Harz mit h. W. behandelt. Nach Trocknen bildet es eine harte, gelbliche M. (Ausb. 65 g); ll. in Aceton, l. in h. CH_3OH, Amylalkohol, Terpineol, Eg., schwerer l. in A., fast unl. in Bzl., Chlf., Ä., CS_2, CCl_4, $C_2H_2Cl_4$, Terpentinöl. Läßt sich mit Colophonium zu einer harten M. zusammenschmelzen. Die Harzsäure färbt sich mit konz. H_2SO_4 rot; beim Erhitzen mit *Resorcin* und $ZnCl_2$ gibt sie einen braunen Farbstoff, dessen alkal. Lsg. Fluorescenz zeigt. Die S. ist l. in sd. Anilin, unl. in Dimethylanilin. Liefert mit absolut. A. und konz. H_2SO_4 einen amorphen *Ester*; weicher als die S., ll. in Aceton, swl. in CH_3OH, unl. in verd. NH_3 u. Sodalsg., wird durch konz. H_2SO_4 rot gefärbt. Die S. ist in sehr verd. NaOH ll. Beim Eindampfen bleibt das *Na-Salz* als glasige, in A. kaum l. M. zurück. Überschüssige Lauge und $(NH_4)_2SO_4$ fällen das Salz aus der Lsg., NaCl, NH_4Cl, K_2SO_4, $NaNO_3$ und Na-Acetat liefern keine Fällung. — *NH_4-Salz.* Amorphes Glas oder Pulver; klar l. in W. mit neutraler Rk., fast unlösl. in A. Verliert über H_2SO_4 langsam NH_3. Essigsäure und HCl fällen aus der Salzlsg. die Harzsäure in weißen Flocken aus. Die NH_4-Salzlsg. liefert mit $CuSO_4$ eine grünlichblaue Fällung, l. in NH_3 mit blauer Farbe, mit $MnSO_4$, $AgNO_3$, $BaCl_2$, Pb-Acetat u. Al-Sulfat einen weißen, mit $FeCl_3$ einen gelben Nd., mit Brechweinstein kein unl. Salz. — Mischt man eine verd. Lsg. des NH_4-Salzes mit einer solchen von *Fuchsin, Methylenblau, Methylviolett* oder *Malachitgrün*, so bleibt sie klar. Bei Zusatz von Essigsäure (oder HCl) entstehen dicke Fällungen (quantitativ) von roter, bezw. grünblauer, violetter u. grüner Farbe. Von der Harzsäure wird anscheinend ein Überschuß von Farbstoff mit niedergerissen. Techn. *Phosphin* gibt mit dem NH_4-Salz eine Trübung, die sich bei Zusatz von Essigsäure verstärkt. Das Na-Salz verhält sich analog u. gibt mit *Safranin* u. HCl einen roten Nd. in quantitativer Ausbeute. Saure Farbstoffe werden von der Harzsäure nicht gefällt. (*Salicylsaures NH_4* gibt mit *Safranin*lsg. einen braunen Nd., mit *Rosanilin* einen roten, mit *Malachitgrün* einen grünen, mit *Methylenblau* einen violetten. Mit *Diäthylhomorhodamin* feinste Flocken, bei Zusatz von Essigsäure eine schmierig-rote Fällung. *NH_4-Benzoat* gibt mit *Malachitgrün* u. *Fuchsin* Fällung, mit *Safranin* u. *Diäthylhomorhodamin* Trübungen, nach Essigsäurezusatz rote Ndd. *Sulfanilsaures NH_4* liefert mit Fuchsin eine rote, mit Methylenblau eine violette Fällung und reagiert nicht mit Safranin. Viele *organische SS.* sind also befähigt, *Farbstoffe zu adsorbieren*, von Salzbildung abgesehen.) Das NH_4-Salz der Harzsäure liefert ferner mit *Chininsulfatlsg.* eine harzige Fällung, mit *Strychninnitrat, Brucinsulfat* u. *Morphinacetat* Flocken, l. im Überschuß des NH_4-Salzes. Antipyrin gibt keinen Nd. Mit *Eialbumin* liefert das NH_4-Salz nach Zusatz von Essigsäure einen Nd. Nach Trocknen unter Zusatz von NH_4 und Behandeln mit W. bleibt Eiweiß ungel., die Harzsäure geht in Lsg. Ähnlich reagiert *Casein.* Beim Erhitzen der Harzsäure geht neben W. Formaldehyd weg. Das entstehende Prod. färbt sich mit konz. H_2SO_4 oberflächlich rot, beim Erhitzen fast schwarz und löst sich nur spurenweise. Auch die Löslichkeit in den übrigen Mitteln ist viel geringer, als die des Aus-

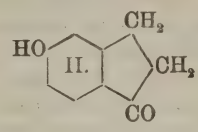
gangsprod. — Abweichende Eigenschaften hat eine durch Erhitzen von 5 Tln. *Phenoxacetsäure* mit 3 Tln. *Trioxymethylen* und 5 Tln. konz. HCl erhaltene *Harzäure;* diese stellt ein weißes Pulver dar, swl. in h. A., CH_3OH, Aceton; färbt sich mit konz. H_2SO_4 rot. Das durch Fällung der NH_3-Lsg. mit Essigsäure gereinigte Prod. schm. nicht bei 270°; gibt mit k. Anilin ein festes Gel; l. in viel sd. Anilin. *NH_4-Salz.* Gelbliche, amorphe M., gibt mit Farbstoffen, Alkaloiden usw. Fällungen. Phosphin gibt auf Zusatz von Essigsäure einen Nd. — *Bakelitacetsäure.* Das durch Kondensation von Phenol mit CH_2O in Ggw. von Hexamethylentetramin erhaltene *Bakelit A* wird in wss.-alkal. Lsg. mit Chloressigsäure u. Lauge erwärmt und das Prod. mit HCl gefällt; weißer Nd.; die Analyse ergab 64,5% C u. 5,8% H; praktisch unl. in den üblichen Solvenzien, wl. in h. Eg., l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe; unl. in k., l. in h. Anilin; quillt in sd. Dimethylanilin auf; liefert mit Resorcin einen Farbstoff. Das NH_4-Salz ist ein gelbes, sprödes Harz, swl. in k., ll in h. W. Es gibt Fällungen mit Schwermetallsalzen, Alkaloiden, Farbstoffen. Phosphin gibt ohne Essigsäure quantitativ einen Nd. Die S. läßt sich mit A. und H_2SO_4 verestern. — *Trikresoxyacetharzsäure,* erhalten durch Einw. von CH_2O und konz. HCl auf *Trikresoxyaceisäure* (aus *Trikresol, Chloressigsäure* usw.); grünlich gefärbtes Harz, in der Wärme etwas plastisch, k. hart u. spröde; ll. in Aceton, A., CH_3OH, Pyridin, verd. NH_3. Mit konz. H_2SO_4 braunrote Färbung. Die mit *Trioxymethylen* erhaltene Harzsäure hat ähnliche Eigenschaften. Rkk. wie bei Phenoxyacetharzsäuren. — Das aus Trikresol mit CH_2O erhaltene Harz liefert mit Chloressigsäure eine Harzsäure, die sich der Bakelitacetsäure analog verhält; swl. in organ. Mitteln. — Reine *p-Kresoxyacetsäure* kondensiert sich nicht mit CH_2O. — *Resorcindiacetharzsäure,* aus *Resorcindiacetsäure,* CH_2O u. HCl; swl. in sd. Aceton, kaum l. in A., Ä., Eg.; färbt sich mit H_2SO_4 rot. — *Guajacacetharzsäure.* B. analog aus *Guajacacetsäure*; ll. in k. Aceton, h. A. u. Eg.; unl. in Ä.; färbt sich mit H_2SO_4 rotviolett. Beim Erhitzen von 8 Tln. *Guajacol,* 8 Tln. *CH_2O* und 1 Teil *Hexamethylentetramin* entsteht ein Analogon des Bakelits; harzige M., die mit *Chloressigsäure* kondensiert werden kann. Die *Harzsäure* ist ein bräunliches Pulver, gibt die H_2SO_4-Rk. usw. — Aus *Carvacrol-* u. *Eugenolacetsäure* wurden mit CH_2O *Harzsäuren* erhalten, die das Verh. der ganzen Gruppe zeigten. — *Methylen-bis-α-naphthoxacetsäure,* erhalten durch Erwärmen von je 5 Tln. *α-Naphthoxacetsäure* u. CH_2O mit 2 Tln. konz. HCl; Krystalle aus Eg.; F. 227—228°; swl. in k. Aceton u. A.; ll. in h. Aceton u. A.; kaum l. in Ä., l. in konz. H_2SO_4 mit blaugrüner Färbung. Das *NH_4-Salz* gibt mit Diäthylhomorhodamin nach Zusatz von Essigsäure eine rote Fällung, mit Morphinacetat direkt einen Nd. (Chem.-Ztg. **40**. 725—27. 3/8.)

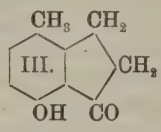
SCHÖNFELD.

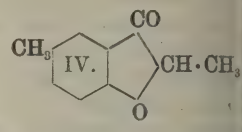
K. v. Auwers und **E. Hilliger**, *o- und p-Oxyhydrindon.* KNAKE und SALKOWSKI haben kürzlich (S. 797) mitgeteilt, daß der durch trockene Dest. von o-Hydrocumarsäure entstehende Körper nicht, wie früher angenommen wurde, ein Lacton, sondern wahrscheinlich o- oder p-Oxyhydrindon ist. Da die Vff. diese beiden Körper schon vor einigen Jahren bei einer vorläufig abgebrochenen Arbeit dargestellt haben, kann diese Frage dahin beantwortet werden, daß die von den genannten Forschern beschriebene Substanz *o-Oxyhydrindon* (I.) ist. Wie früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3692; C. **1912**. I. 248) gezeigt wurde, liefern die aus Phenolen und *α*-Halogenfettsäuren erhältlichen Ester beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid Oxyhydrindone neben Cumaranonen; so ergab der *α*-Brompropionsäure-o-kresylester, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$, die beiden Verbb. III. und IV. Bei den Derivaten des p-Kresols konnte nur ein o-Oxyhydrindon entstehen, doch war anzunehmen, daß aus Phenolen mit freier o- und p-Stellung o- und p-Oxyhydrindone nebeneinander entstehen würden. Verss. mit dem einfachsten Phenol bestätigten

dies. Die Trennung der Isomeren ist einfach, da nur die o-Verbb. mit Wasserdampf flüchtig sind. Das flüchtige Prod. entspricht nun dem von KNAKE und SALKOWSKI beschriebenen Prod. Für die Darst. kleiner Mengen von o-Oxyhydrindon ist das neue Verf. zu empfehlen. Für die B. des Methylcumaranons scheint die Temp. von 120° am günstigsten zu sein, während man bei 140—150° die besten Ausbeuten an Oxyhydrindonen erzielt; doch scheint auch die Beschaffenheit des Aluminiumchlorids mitzusprechen.









α-Brompropionsäurephenylester, $C_9H_9O_2Br$. Aus Phenol und α-Brompropionylbromid bei 140°. Farbloses Öl. Kp.$_9$ 121°, Kp.$_{17}$ 135°. Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 140—150° neben 1-Methylcumaranon folgende beiden Verbb. *o-Oxyhydrindon*, $C_9H_8O_2$ (I.). Weiße Krystalle aus Methylalkohol, F. 111°, Kp.$_{20}$ 144°. Sublimiert leicht. Ll. in Ä., Bzl. und h. A., swl. in PAe.; ll. in Laugen, Soda und NH_3. $FeCl_3$ gibt Violettfärbung. Identisch mit der Verb. von KNAKE und SALKOWSKI. *Semicarbazon*. F. 241° unter Zers. nach vorherigem Erweichen. — *p-Oxyhydrindon*, $C_9H_8O_2$ (II.). Prismen aus A., F. 183°; zwl. in den meisten Lösungsmitteln. $FeCl_3$ gibt keine Färbung. *Semicarbazon*, $C_{10}H_{11}O_2N_3$. Weißes Krystallpulver aus A., F. 223° nach vorheriger Bräunung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2410—13. 21/10. [6/10.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Walter Friedmann, *Einwirkung von Schwefel auf Kohlenwasserstoffe unter Druck. 3. Mitteilung.* (Vgl. S. 485.) Der Vf. bespricht im Anschluß an seine Unterss. über die Einw. von Schwefel auf Octan, Octylen etc. (s. S. 180. 181. 391) die Möglichkeit der Asphaltbildung aus *Thiophenkörpern*. (Petroleum **16**. 1299 bis 1302. 20/9. Berlin.) SCHMIDT.

E. Seel und **C. Kelber**, *Das Molekulargewicht des Aloins und seiner Oxydationsprodukte.* Bezüglich der Formel und Molekulargröße des Aloins bestehen Widersprüche (vgl. LEGER C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 983. 1695; C. **1910**. I. 2019. II. 555. ASCHAN, Arch. der Pharm. **241**. 346; C. **1903**. II. 725). Die Vff. haben daher *Molekulargewichtsbestimmungen* des *Aloins* sowohl kryoskopisch, wie ebullioskopisch ausgeführt. Während die kryoskopische Best. in Phenol nur halbe Molekulargröße (M = 197) ergibt, hat die ebullioskopische Best. in Aceton entgegen den von ASCHAN erhaltenen Werten die Annahme von LEGER bestätigt, daß das Aloin ein größeres Molekül als 400 besitzt. Es wurde bei den Beststs. in Aceton die Molekulargröße 408 (im Mittel) und in A. M = 440 (im Mittel) gefunden. Das von SEEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3212; C. **1901**. I. 32) bei der Oxydation des Aloins mittels CAROscher Säure gewonnene *Methyltetraoxyanthrachinon*, $C_{15}H_{10}O_6$, zeigt bei der kryoskopischen Best. in Phenol nur ungefähr das halbe Molekulargewicht (M = 154; ber. für $C_{15}H_{10}O_6$: M = 286), bei der ebullioskopischen Best. in Äthylenbromid mit der Theorie gut übereintsimmende Werte (M = 290 im Mittel). Das *Tetraacetylderivat des Methyltetraoxyanthrachinons*, $C_{15}H_6O_6(CO \cdot CH_3)_4$ gibt nach der kryoskopischen Methode in Bzl. M = 456 (ber. M = 454). Dem *Barbaloin* kommt nicht die Formel $C_{16}H_{18}O_7$ zu, sondern die größere, $C_{21}H_{30}O_9$ (bezw. $C_{20}H_{18}O_9$), die von LEGER vorgeschlagen u. sichergestellt worden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2364—68. 21/10. [27/9.].) SCHMIDT.

H. Heinrich Franck, *Richard Willstätters Untersuchungen auf dem Gebiete des Blatt- und Blutfarbstoffs.* Übersicht über die Ergebnisse der Willstätterschen Forschungen auf diesem Gebiete, speziell seiner Erforschung des Chlorophyllaufbaus. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1515—18. 24/10.) Förster.

Richard Willstätter, *Untersuchungen über die Anthocyane.* XI. **R. Willstätter** und **E. K. Bolton**, *Über das Anthocyan der rotblühenden Salviaarten.* (Forts. von Liebigs Ann. **408**. 1; C. **1915**. I. 735.) Bei der Unters. der leuchtend scharlachrot blühenden Salbeiarten, Salvia coccinea L. und Salvia splendens Sello, zeigte sich wieder, daß nur eine kleine Zahl von verschiedenen zuckerfreien Farbstoffen in den Anthocyanen auftritt. Die Mannigfaltigkeit der Vorkommnisse des Pelargonidins, Cyanidins und Delphinidins ist einerseits durch den Grad der Methylierung, andererseits durch Natur, Anzahl und Bindungsweise der mit ihnen verbundenen Zucker bedingt. Das Salviaanthocyan, das als *Salvianin* bezeichnet wird, gehört zu den Glucosiden des *Pelargonidins*, ist jedoch nicht identisch mit den bekannten Pelargonidinderivaten. Es wurde durch fraktionierte Extraktion aus salzsaurer Lsg. mit Amylalkohol gewonnen. Bei seiner Spaltung liefert es Pelargonidin, 2 Mol. Glucose und Malonsäure. Bei wochenlangem Stehen mit starker wss. Salzsäure wird aus ihm ein normal zusammengesetztes Diglucosid, das *Salvinin* gewonnen, das mit Pelargonin isomer und diesem in vielen Eigenschaften ähnlich ist, aber auch deutliche Unterschiede von ihm zeigt, vor allem eine stark gelbgrüne Fluorescenz in alkoh. Lsg. Bei der Spaltung des Salvinins durch Salzsäure in Pelargonidin und 2 Mol. Glucose tritt ein Zwischenprod. auf, das zwischen dem Diglucosid und seinem Anthocyanidin steht; ein ähnliches, krystallisiert erhaltenes Zwischenprod., das *Pelargonenin*, tritt bei der vorsichtigen Spaltung des Pelargonins auf. Es ist ein Monoglucosid des Pelargonidins, das intensive Fluorescenz in alkoh. Lsg. zeigt. Zwischen dem Salvianin und dem Salvinin steht ein Zwischenglied, das *Salvin*, dessen Chlorid sich bei längerem Stehen der Lsg. des Salvianins in HCl zunächst in roten Tröpfchen, dann in großen tafeligen Prismen ausscheidet, und das noch eingehender untersucht werden muß. Die Analyse stimmt für die Formel des Diglucosids — 2 Mol. H_2O, d. i. $C_{27}H_{28}O_{18}$. Es scheint daraus hervorzugehen, daß nicht 2 Mol. Glucose, sondern 2 Mol. eines Glucosederivats $C_6H_{10}O_5$ in der Verb. enthalten sind. Dafür spricht auch folgendes Verhalten: Während alle bisher untersuchten Verbb. der Anthocyanidine mit 2 Mol. Traubenzucker beim Ausschütteln ihrer verd. Lsg. in HCl mit Amylalkohol nur wenige Prozente Farbstoff an diesen abgeben, gibt Salvin etwas mehr als die Hälfte, Salvianin ziemlich genau die Hälfte ab. Dieses Verhalten der beiden Salviaglucoside spricht dafür, daß die Zahl der Hydroxyle in den Zuckerresten durch Austritt von W. vermindert ist.

Experimenteller Teil. Die Blüten von Salvia coccinea L. und Salvia splendens Sello, die beide dasselbe Anthocyan enthalten, werden mit ca. der zehnfachen Gewichtsmenge Eg. extrahiert. Aus dem Extrakt wird das Anthocyan durch Ä. als Acetat in roten Flocken gefällt. Die colorimetrische Best. ergab für die getrocknete Blüte von S. splendens etwa 6% Farbstoffgehalt. Das Salvianin wird dann zunächst als Pikrat gefällt u. dieses durch Lösen in methylalkoh. HCl und Fällen mit Ä. in das Chlorid übergeführt. *Salvianinchlorid.* Wurde nicht krystallisiert erhalten. Öl, das zu einer dunkelroten, festen Kruste erstarrt. Zerfällt beim Kochen mit 20%ig. Salzsäure in Malonsäure, Pelargonidin und 2 Mol. Glucose, oder vielmehr anscheinend zunächst ein Derivat der Glucose. Sll. in sehr verd. Salzsäure mit Orangefarbe. 100 ccm 4%ig. Salzsäure lösen bei 20° 0,13 g. Zerfließt mit W. Löst sich in wenig W., beim Verdünnen fallen rote Flocken, die sich in sehr viel W. farblos als Carbinol lösen. Das Anthocyan ist ll. in

Amylalkohol. Die violettrote Lsg. zeigt beim Schütteln mit verd. HCl Farbumschlag in gelberes Rot und Fluorescenz. Die saure Lsg. wird mit Natriumacetat violettrot, mit Soda violett, mit NaOH erst violett, dann unter Zers. gelb. Gelblichrot, ll. in HCl-haltigem Alkohol, auf Zusatz von Alkaliblau. — *Salvinchlorid*, $C_{27}H_{26}O_{13}$,HCl (?). Aus Salvianinchlorid beim wochenlangen Stehen in verd. Salzsäure. Dunkelrote, tafelige Prismen. Enthält Krystallwasser, sll. in W. ohne Abscheidung von basischem Salz mit orangeroter, in verd. HCl mit orangegelber Farbe. Die verd. wss. Lsg. entfärbt sich durch Carbinolbildung, ll. in A. mit schwachgelber Fluorescenz. Die wss. oder saure Lsg. gibt mit Natriumacetat violette Flocken, mit Soda rotviolette Färbung, mit NaOH ebenfalls; die Lsg. wird rasch gelb. Liefert beim Kochen mit Salzsäure Pelargonidin und Glucose. — *Salvianinchlorid*, $C_{27}H_{30}O_{15}$,HCl. Aus Salvianinchlorid und verd. Salzsäure neben Salvinchlorid. Findet sich in der Mutterlauge. Purpurrote Nadeln mit $5\,H_2O$ aus 0,5%ig. Salzsäure + Amylalkohol oder aus 2%ig. Salzsäure. Gelb bis orangegelb l. in verd. Salzsäure; diese Lsg. gibt mit Amylalkohol eine gelbgrün fluorescierende Ausschüttelung. Orangegelb mit starker Fluorescenz l. in methylalkoh. HCl, zll. in W.; die Lsg. ist erst orangefarbig, wird dann violett und auf Zusatz von viel W. farblos, ll. in Methylalkohol; bei Zusatz von viel Methylalkohol violett u. dann farblos. Sintert bei 167°, F. 168° unter Zers. Pikrinsäure fällt scharlachrote Flocken. Liefert beim Kochen mit Salzsäure erst ein Monoglucosid u. schließlich Pelargonidin u. Glucose. — *Pelargonidinchlorid*, $C_{15}H_{11}O_5Cl,H_2O$. Aus den Salvianglucosiden beim Kochen mit Salzsäure. Dunkelrote Prismen. — *Pelargoneninchlorid* (*Monoglucosid des Pelargonidins*), $C_{21}H_{21}O_{10}Cl$. Aus Pelargonin durch ganz kurzes Kochen mit 20%ig. Salzsäure oder mit konz. Salzsäure in der Kälte. Scharlachrote Nadeln mit 2 Mol. H_2O aus 2%ig. Salzsäure, wl. in k. W. u. verd. Salzsäure, ll. in HCl-haltigem Methylalkohol. Die sauren Lsgg. sind gelblichrot und werden auf Zusatz von Soda oder NaOH violett und dann violettblau. Die Lsg. in alkoh. Alkali ist rein blau. Bleizucker fällt ein blaues Salz. Das Pikrat bildet lange Nadeln.

XII. **R. Willstätter** und **E. K. Bolton**, *Über ein Anthocyan der Winteraster* (*Chrysanthemum*). In zahlreichen scharlachroten und roten Sorten von Chrysanthemum indicum L. findet sich eine noch unbekannte Verb. des *Cyanidins* mit einem Mol. Glucose, die als *Chrysanthemin* bezeichnet wird. Dasselbe ist mit Idaein isomer und steht ihm sehr nahe. Ein ähnliches Monoglucosid des Cyanidins, das Asterin, wird weiter unten beschrieben. Diglucoside des Cyanidins sind sehr häufig; weniger häufig, doch auch nicht selten sind Monoglucoside des Cyanidins. Die Isomerie zwischen Chrysanthemin und Asterin beruht wahrscheinlich auf Bindung des Zuckers an verschiedene Hydroxyle des Cyanidins. Cyanin oder ähnliche Cyanidinglucoside kommen in zahlreichen scharlachroten Blüten vor, in denen man Pelargonidinglucoside hätte vermuten können, und zwar vermischt mit mehr oder weniger großen Mengen gelber Pigmente (Carotin, Xanthophyll), so in Zinnia elegans, Gaillardia bicolor, Helenium autumnale, Tulipa Gesneriana, Tropaeolum majus und in der Johannisbeere. Violette Gladiolen enthalten wahrscheinlich ein Cyanin mit wenig Pelargonidinglucosid, scharlachrote Gladiolen dagegen ein Pelargonidinglucosid, wahrscheinlich Pelargonin selbst. Die Identität verschiedener Cyanidinglucoside läßt sich nur durch Vergleich der isolierten Farbstoffe feststellen.

Experimenteller Teil. Verschiedene scharlachrote, rote und dunkelrote Gartensorten von Chrysanthemum indicum L. enthalten das gleiche *Chrysanthemin*. Eine dunkelrote Sorte (Ruby King) enthielt 70 g in 1 kg trockener Blumenblätter. Die Blätter werden mit Eg. extrahiert, das Acetat aus dem Extrakt mit Ä. gefällt und über das Pikrat oder mit Amylalkohol gereinigt. *Chrysantheminchlorid*,

$C_{21}H_{21}O_{11}Cl + 1^1/_2 H_2O$. In der Durchsicht grauviolette, spitzwinklig-rhombische Blättchen mit Metallglanz aus Methylalkohol und 7%ig. Salzsäure. Das Pulver ist bordeauxrot. Zers. sich über 205°, ohne zu schm.; ll. in W. mit dunkelbraunroter, in dünner Schicht blaustichiger Farbe. In sehr verd. Lsg. Entfärbung durch Umwandlung in die Pseudobase. 100 ccm $^1/_2$%ig. Salzsäure lösen bei 17° 0,0845 g. 100 ccm 7%ig. Schwefelsäure lösen bei 20° 3,54 g. Stimmt in den Rkk. mit Idaein überein. Die Farbe der Lsg. wird mit Soda violett, mit Alkali blau. Die alkoh. Lsg. wird mit $FeCl_3$ blau, beim Verdünnen mit W. violett. Ca-Salz. Blauer Nd. Pb-Salz aus methylalkoh. Lsg. blauer, aus wss. Lsg. violetter Nd. Spaltet sich beim Kochen mit Salzsäure in Glucose und *Cyanidinchlorid*, $C_{15}H_{11}O_6Cl$. Feine Nadeln mit 1 Mol. H_2O. — *Chrysantheminpikrat*. Dünne, rote Prismen. Sintert bei 155°. F. 165° unter Zers.; zwl. in W.

XIII. **R. Willstätter** und **Ch. L. Burdick**, *Über zwei Anthocyane der Sommeraster*. Zwei dem vorstehend beschriebenen Chrysanthemin ähnliche monoglucosidische Anthocyane wurden aus der purpurroten Sommeraster (Callistephus chinensis Nees, syn. Aster chinensis L.) isoliert. Aus den Blüten wird ein Gemisch von zwei in Verhalten und Löslichkeit sehr ähnlichen Monoglucosiden erhalten und durch Lösen der Bleisalze in Eg. und dann in HCl-haltigem Propylalkohol gereinigt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des Farbstoffs werden die beiden Bestandteile getrennt. Die quantitativ überwiegende Komponente des Gemisches wird als *Asterin* bezeichnet und ist ein Cyanidinmonoglucosid und dem Chrysanthemin isomer. In den Mutterlaugen findet sich ein zweites sll. Anthocyan, das *Callistephin* genannt wird. Es ist ein Pelargonidinmonoglucosid und dem Pelargonenin isomer.

Experimenteller Teil. Purpurrote Blüten von Callistephus chinensis Nees wurden mit Eg. extrahiert, der Extrakt mit alkoh. Salzsäure versetzt, das Chlorid mit Ä. und PAe. gefällt und mit Hilfe von Propylalkohol oder über die Bleisalze gereinigt. Die geeignetste Art der Verarbeitung ist die Extraktion der getrockneten Blüten mit HCl-haltigem Methylalkohol. Die frische Blüte enthält ca. 1,3%, die getrocknete 7,4% Anthocyan. Die beiden Anthocyane werden durch Umkrystallisieren aus HCl-haltigem Methylalkohol getrennt. *Asterinchlorid*, $C_{21}H_{21}O_{11}Cl$. Bronzebraune oder rotbraune, metallglänzende Prismen mit $1^1/_2$ Mol. H_2O. In W. mit bräunlichroter Farbe ll.; beim Verdünnen wird die Farbe blaustichiger und verschwindet schließlich unter B. der Pseudobase. Verhalten gegen $FeCl_3$, Soda und Natron wie beim Chrysantheminchlorid; ll. in HCl-haltigem A., ll. in 0,5%ig. Salzsäure, l. in 7%ig. Salzsäure, zll. in 7%ig. Schwefelsäure. Zerfällt beim Kochen in Glucose und Cyanidinchlorid. — *Callistephinchlorid*, $C_{21}H_{21}O_{10}Cl$. Dunkelbraunrote, bronzeglänzende, feine Nadeln mit $2^1/_2$ Mol. H_2O. In W. mit gelbroter Farbe l.; beim Verdünnen violettstichiger und allmählich farblos; ll. in k. A. Keine Rk. mit $FeCl_3$. Die Lsg. in A. fluoresciert nicht; ll. in verd. wss. Salzsäure; die gelbrote Lsg. wird mit Soda oder Alkali rotviolett bis violettrot. Liefert beim Kochen mit Salzsäure Pelargonidin und Glucose.

XIV. **R. Willstätter** und **Ernst H. Zollinger**, *Über die Farbstoffe der Kirsche und der Schlehe*. Aus der süßen Kirsche (Prunus avium L.) und aus der Schlehe (Prunus spinosa L.) wurden zwei neue Diglucoside des Cyanidins erhalten. Da die beiden neuen Farbstoffe nahe Verwandte des Cyanins sind, wird das Anthocyan der Kirsche als *Keracyanin*, das der Schlehe als *Prunicyanin* bezeichnet. Das Keracyanin ist gut krystallisiert und steht dem Cyanin sehr nahe. Prunicyanin ist schwierig krystallisierbar und ähnelt dem weiter unten beschriebenen Mekocyanin. Die beiden Beerenfarbstoffe unterscheiden sich von den beiden Blütenfarbstoffen dadurch, daß sie außer einem Mol. Hexose 1 Mol. Rhamnose enthalten.

Experimenteller Teil. *Keracyaninchlorid*, $C_{27}H_{31}O_{15}Cl$. Aus der dunkel-

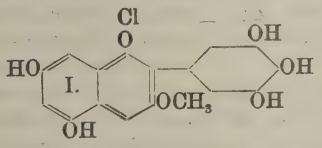
rotbraunen Haut der süßen Kirsche durch Extraktion mit Eg. u. Fällung mit Ä. Wird durch fraktionierte Fällung aus Methylalkohol mit Ä. oder mit Bleiacetat gereinigt. In der Durchsicht gelbe, sehr feine, oft büschelförmig angeordnete Nadeln mit 4 Mol. H_2O aus sehr verd. Salzsäure mit 10%ig. Salzsäure. Das Pulver ist rot. Braungelbe Prismen mit 3 Mol. H_2O aus wss.-methylalkoh. Salzsäure, ll. in h. W., entfärbt sich durch Carbinolb., sll. in HCl-haltigem Methylalkohol, zll. in Äthylalkohol; das Hydrat mit $3H_2O$ ist weniger ll., ll. in 1%ig. Salzsäure, wl. in schwächerer wie in stärkerer S. Die saure Lsg. wird mit Soda oder Dinatriumphosphat rotstichigviolett, mit NaOH kornblumenblau. $FeCl_3$-Rk. wie beim Cyanin. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Cyanidin, Rhamnose u. Glucose. — *Pruni-cyaninchlorid.* Aus der Haut der Schlehenbeere durch Extraktion mit Eg. und Fällung mit methylalkoh. HCl u. Ä. Rote Flocken oder kuglig-krystallinische Gebilde, die noch nicht ganz rein erhalten wurden. Die saure Lsg. wird mit Soda violett, mit Lauge blau, ll. in HCl-haltigem A. Zerfällt beim Lösen mit Salzsäure in Cyanidin, Rhamnose u. eine noch nicht bestimmte Hexose.

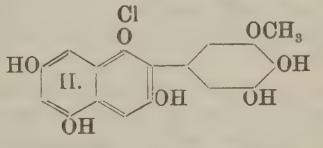
XV. **R. Willstätter** und **Friedrich Josef Weil**, *Über das Anthocyan des violetten Stiefmütterchens.* Während die Glucoside der Delphinidinmono- u. -dimethyläther sehr verbreitet sind, ist eine Zuckerverb. des Delphinidins selbst bisher nur im Rittersporn gefunden worden. Dies Delphinin ist das einzige Anthocyan, das sich nicht zu einer farblosen Carbinolbase isomerisiert. Ein neues Glucosid des Delphinidins wurde nun in tief blauvioletten Sorten des Gartenstiefmütterchens (Viola tricolor) aufgefunden und wird als *Violanin* bezeichnet. Diese Blüte ist besonders reich an Anthocyan; $^1/_3$ ihres Trockengewichts ist Farbstoff. Das Violanin ist ein Rhamnoglucosid des Delphinidins, doch wurde ähnlich wie beim Violaquercetin oder Rutin kein einfaches Verhältnis zwischen Rhamnose und Glucose gefunden. Im Anschluß daran wurde auch das *Delphinidin* noch näher untersucht und von demselben vier neue Hydrate (mit 2, 1, 4 u. $1^1/_2$ H_2O) festgestellt.

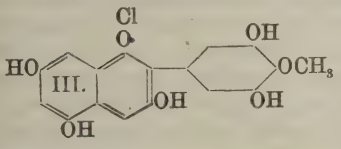
Experimenteller Teil. *Violaninchlorid.* Aus tief blauvioletten Blüten des Stiefmütterchens durch Extraktion mit Eg. u. Fällung mit methylalkoh. Salzsäure u. Ä. oder analog durch Extraktion mit methylalkoh. Salzsäure. Blauviolette, grünlich metallisch glänzende sechsseitige und tetraedrische Täfelchen aus 2%ig. Salzsäure mit Aceton. Die saure wss. Lsg. ist blaustichig rot, die alkoh. Lsg. violettrot. Die Lsgg. werden durch Zusatz von Soda, Dinatriumphosphat, Alkali, $FeCl_3$ oder Alaun blau, sll. in angesäuertem Methylalkohol, zwl. in Äthylalkohol, wl. in W., sll. in 0,15%ig. Salzsäure. Die Löslichkeit fällt mit steigendem HCl-Gehalt bis zu 12% HCl und steigt dann wieder, swl. in verd. H_2SO_4. Das HCl-freie Violanin scheint die Zus. $C_{27}H_{28}O_{15}$ zu haben. Das Chlorid verliert im Exsiccator 6 Mol. H_2O, bei 105° noch mehr. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Rhamnose, Glucose u. Delphinidinchlorid. — *Pikrat.* Dünne, kirschrote Nadeln, die unter dem Mk. blau erscheinen. Metallisch schimmerndes Kupfer u. Pulver, zll. in W. — *Delphinidinchlorid*, $C_{15}H_{11}O_7Cl$. Aus Violanin mit sd. Salzsäure. Wird über das Jodid gereinigt. Fächerförmige Aggregate prismatisch-tafliger Krystalle mit 2 Mol. H_2O aus wss., alkoh. Salzsäure, wl. in 5%ig. Salzsäure, zll. in h. 7%ig. H_2SO_4. Dunkelviolette, fettglänzende, rhombenförmige Täfelchen mit 1 Mol. H_2O aus 3,4%ig. Salzsäure, sll. in 0,5%ig. Salzsäure; in 5%ig. Salzsäure und 7%ig. H_2SO_4 zunächst ll., dann aber krystallinisch wieder abgeschieden. Bronzeglänzende, schokoladenbraune Prismen oder Nadeln mit 4 Mol. H_2O aus 5%ig. Salzsäure. Säulenförmige Kryställchen mit $1^1/_2$ Mol. H_2O aus über 20%ig. Salzsäure.

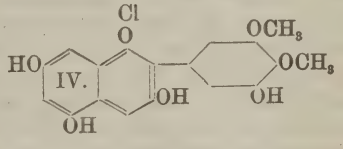
XVI. **R. Willstätter** und **Ernst H. Zollinger**, *Über die Farbstoffe der Weintraube und der Heidelbeere, II.* Der Farbstoff des Weins, *Oenin*, und der der Heidelbeere, *Myrtillin*, sind schon früher (l. c.) als Monoglucoside methylierter Delphinidine erkannt worden. *Oenidin* hatte sich als Dimethyl-, *Myrtillidin* aus

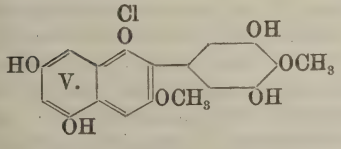
Monomethylderivat des Delphinidins erwiesen. Diese Farbstoffe sind jetzt gründlicher untersucht worden. Für das *Myrtillin* ergab sich, daß es ein Monogalaktosid des Myrtillidins ist. Für das *Myrtillidin* ergab sich, daß die früher mit Vorbehalt angegebene Konstitutionsformel falsch ist, und daß es entweder der Formel I. oder II. entspricht. Bezüglich des *Oenins* hat Vf. schon früher die von GAUTIER angenommene außerordentliche Variabilität des Weinfarbstoffs bezweifelt. Dies ist jetzt bestätigt worden. Das beschriebene Oenin ist die Verb. des Oenidins mit 1 Mol. Glucose. Das Oenin ist aber von einer kleinen Menge des zuckerfreien Farbstoffs (Oenidin) und wahrscheinlich von einer kleinen Menge des entsprechenden Diglucosids begleitet. Es ist aber gelungen, durch fraktionierte Ausschüttlung mit Amylalkohol reinstes Oenin zu isolieren. Um die Natur des Oenidins aufzuklären, haben die Vff. noch zwei andere Fruchtfarbstoffe untersucht. Das Anthocyan aus dem wilden Wein (Ampelopsis quinquefolia Michx., Vitis hederacea Ehrh.) wird als *Ampelopsin*, der zuckerfreie Farbstoff *Ampelopsidin* bezeichnet. Die Farbstoffe aus Vitis riparia Michx. (odoradissima J. Don) sind noch nicht analysiert und daher auch noch nicht benannt worden. Als *Oenidin* wird eine Dimethylverb. des Delphinidins bezeichnet. In Wirklichkeit gibt aber das Oenidin bei der Methoxylbest. immer niedrigere Werte, als dieser Formel entsprechen. Dies rührt daher, daß das Oenidin eine methylärmere Verb. beigemischt enthält, und zwar Ampelopsidin. Dies *Ampelopsidin* und das Anthocyanidin aus Vitis riparia sind Monomethyläther des Delphinidins, geben aber bei der Methoxylbest. immer zu hohe Werte, enthalten also Dimethylverb. beigemischt. Ampelopsidin ist vom Myrtillidin u. dem weiter unten beschriebenen Petunidin verschieden. Das Anthocyanidin aus Vitis riparia ist möglicherweise mit Myrtillidin identisch. Das *Ampelopsidin* entspricht wahrscheinlich der Formel III., *Oenidin* entweder der Formel IV. oder V., während dem früher beschriebenen isomeren *Malvidin* eine der Formeln VI. oder VII. zukommt. Die dem Wein nahe verwandten Pflanzen

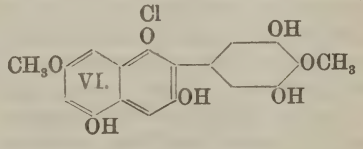


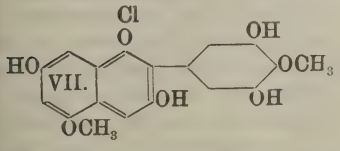












bringen also in ihren Beeren dem Oenidin ähnliche Methylverbb. des Delphinidins in Form von Glucosiden hervor. Es ist unwahrscheinlich, daß man bei der Weintraube selbst größeren Differenzen begegnen wird. Ein anderes Anthocyan als in den Früchten findet sich indessen in den Blättern dieser Pflanzen. Das herbstliche Rot von Ampelopsis wird durch ein Glucosid des Cyanidins bedingt.

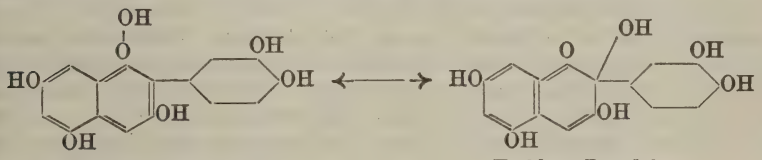
Experimenteller Teil. *Myrtillinchlorid.* Aus Heidelbeeren durch Extraktion. Wird über das Pikrat gereinigt. Bronzebraun, grün metallisch glänzende dreiseitige, oder gerundet rhombenförmige Täfelchen mit $^1/_2$ Mol. H_2O aus HCl-haltigem Methylalkohol + konz. HCl. In der Durchsicht violettgrau bis rotbraun. Liefert beim Kochen mit Salzsäure Myrtillidinchlorid und Galaktose. *Myrtillidinchlorid* hat nicht die früher angegebene Konstitution, sondern eine der beiden Formeln I. oder II. *Oeninchlorid*, $C_{28}H_{25}O_{12}Cl$. Aus den Häuten dunkelblauer Trauben durch Extraktion mit HCl-haltigem Methylalkohol u. Fällung mit Ä. Reinigung durch Ausschütteln mit Amylalkohol aus der Lsg. in 0,5%ig. Schwefelsäure oder verd. Salzsäure. Dunkle, grünmetallisch glänzende Prismen mit 4 Mol. H_2O aus A. + 7%ig. Salzsäure. Farbe und Farbrkk. des Oenins werden durch Gerbstoffe beeinflußt. *Ampelopsinchlorid*, $C_{22}H_{23}O_{12}Cl$. Aus den Häuten der Beeren des wilden Weins (Ampelopsis quinquefolia Michx.) durch Extraktion mit Eg. und Fällung mit Ä. Reinigung über das Pikrat. Dunkle, bräunlichgrün glänzende Prismen mit 4 Mol. H_2O aus verd. HCl-haltigem A. Liefert beim Kochen mit Salzsäure Glucose und Ampelopsidinchlorid. *Unbenanntes Anthocyanchlorid*, $C_{22}H_{23}O_{12}Cl$. Aus den Häuten der Beeren von Vitis riparia. Ist ein Monoglucosid. *Oenidinchlorid* (IV. oder V.) Dünne Prismen mit $1^1/_2$ Mol. H_2O, sll. in 0,01%ig., wl. in 1%ig. Salzsäure. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ keine Rk. — *Ampelopsidinchlorid* (III.?), Prismen mit wechselndem Krystallwassergehalt, sll. in 1%ig., zwl. in 5%ig. Salzsäure. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ rotviolette Färbung. *Unbenanntes Anthocyanidinchlorid* aus Vitis riparia. Dünne, krystallwasserhaltige Prismen, zll. in 1%ig., zwl. in 3%ig. Salzsäure. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ blauviolette Färbung.

XVII. **R. Willstätter** und **Ch. L. Burdick**, *Über den Farbstoff der Petunie.* Die Gartenpetunie, Petunia hybrida hort. (sogenannte Karlsruher Rathauspetunie) enthält ein gut krystallisierendes einheitliches Anthocyan, das als *Petunin* bezeichnet wird. Es ist das Diglucosid eines neuen Monomethyldelphinidins, das als *Petunidin* bezeichnet wird und dem Myrtillidin ähnlich ist. Das Petunidin entspricht ebenso wie das Myrtillidin einer der beiden Formeln I. oder II. im vorstehenden Abschnitt.

Experimenteller Teil. *Petuninchlorid*, $C_{28}H_{33}O_{17}Cl$. Aus den veilchenblauen Blüten der sog. Rathauspetunie durch Extraktion mit Eg. und Fällung mit alkoh. Salzsäure und Ä. Reinigung durch Lösen in HCl-haltigem Methylalkohol und Fällen mit Ä. Kupferglänzende, in der Durchsicht violette, rechtwinklig abgeschnittene Täfelchen mit 2 Mol. H_2O aus verd. Salzsäure. Beginnt bei 165° zu sintern. F. ca. 178°. Wird durch wenig W. unter B. violetter Flocken hydrolytisch zers.; mit mehr W. entsteht klare rotviolette Lsg., die sich langsam unter B. von Pseudobase entfärbt und mit HCl einen Farbumschlag gibt. Die Lsg. in verd. S. ist blaurot, in Methylalkohol + HCl violettrot, wl. in k. verd. Salzsäure, sll. in Methylalkohol, ll. in Äthylalkohol. $FeCl_3$ gibt in Methylalkohol violette, in W. schwach blaue Rk. Die saure Lsg. wird mit Soda erst violett, dann blau, die neutrale Lsg. wird mit Soda grünblau. Wird von Pikrinsäure nicht gefällt. Liefert beim Kochen mit Salzsäure Glucose und *Petunidinchlorid*, $C_{16}H_{13}O_7Cl$ (I. oder II.). Graubraune, spitzrhombische, gerundete Blättchen oder Prismen mit 2 Mol. H_2O aus verd. Salzsäure. Die sauren Lsgg. sind bläulichrot. Die Löslichkeitsverhältnisse in Salzsäure sind verwickelt, sll. in A., die Lsg. gibt mit $FeCl_3$ intensiv blaue Rk. Zeigt beim Erhitzen bis 350° nur Dunkelfärbung. Nach dem Waschen mit HCl-haltigem A. enthält das ursprünglich mit 2 Mol. H_2O krystallisierte und in 0,5%ig. Salzsäure ll. Chlorid nur noch etwa $^1/_2$ Mol. H_2O, und ist dann unl. in 0,5%ig. Salzsäure. Verliert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Phenol eine Methylgruppe und geht in Delphinidin über. Liefert beim Erhitzen mit starker Kalilauge Phloroglucin.

XVIII. **R. Willstätter** und **Friedrich Josef Weil**, *Über die Mohnfarbstoffe I.* Die verschiedenen Arten u. Varietäten des Mohnes bringen eine größere Mannigaltigkeit von Anthocyanen hervor, als die meisten anderen Pflanzengattungen. Die n Angriff genommene Unters. der Blütenfarbstoffe verschiedener Mohnarten mußte ber unterbrochen werden, so daß vorläufig nur ein einziges der Papaveranthocyane genauer beschrieben werden kann. Der Blütenfarbstoff der gefüllten, purpurarbigen Klatschrose (Papaver Rhoeas L.) erwies sich als Gemisch der Diglucoside weier Anthocyanidine. Der Hauptbestandteil ist ein Cyanidinderivat und wird als *Mekocyanin* bezeichnet. Der Begleiter, der den Delphinidinglucosiden ähnelt, aber von ihnen durch seine Zersetzlichkeit unterschieden ist, konnte noch nicht rein erhalten werden. Das Mekocyanin ähnelt, abgesehen von dem Rhamnosegehalt, dem Prunicyanin (s. oben) sehr. Bei der Einw. von S. erfolgt der Verlust eines Mol. Glucose schneller, als die Abspaltung des zweiten Mol. Aus Mekocyanin entsteht so bei der partiellen Hydrolyse ein Monoglucosid, das mit dem vorher beschriebenen *Chrysanthemin* identisch ist.

Die bei allen bisher untersuchten Anthocyanen und Anthocyanidinen mit Ausnahme des Delphinins beobachtete Eigenschaft, sich in wss. oder alkoh. Lsg. der Farbbasen oder ihrer Salze zu entfärben und auf Zusatz von SS. die Farbsalze zurückzubilden, beruht wahrscheinlich auf folgender Isomerisation:



Violette Farbbase — Farblose Pseudobase

Übrigens kann man am Parafuchsin oder Brillantgrün leicht zeigen, daß sich gleich diesen Oxoniumverbb. auch solche Farbstoffe, welche eine chinoide Ammoniumgruppe enthalten, schon in sehr verd. wss. oder alkoh. Lsg. der Chloride unter B. der Carbinole entfärben.

Experimenteller Teil. *Mekocyaninchlorid*, $C_{27}H_{31}O_{16}Cl$. Aus den frischen Blütenblättern von Papaver Rhoeas (Ranunkelmohn fl. pl., scharlach) durch Extraktion mit Eg. und Fällung mit methylalkoh. Salzsäure und Ä. Reinigung von dem begleitenden blaueren Farbstoff und anderen Verunreinigungen durch wiederholtes Umfällen aus A. und fraktionierte Fällung aus 0,3%ig. Salzsäure mit Eg. Rhombendodekaederähnliche, dunkelrote Krystallkörner mit 3 Mol. H_2O, von denen zwei bei gewöhnlicher Temp. im Exsiccator abgegeben werden. Sll. in W. Die verd. Lsg. entfärbt sich durch Isomerisation. Sll. in Salzsäure beliebiger Konzentration, wl. in A., zwl. in Methylalkohol, unl. in Aceton, ll. in Aceton + W. Die Lsgg. werden mit Soda blauviolett, mit NaOH kornblumenblau. Rk. mit $FeCl_3$ wie beim Cyanin. — *Ferrocyanat.* Rotbraune, grün metallisch glänzende Nädelchen; sll. in W., wl. in A. Mekocyaninchlorid zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Glucose und Cyanidinchlorid, mit konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temp. in Glucose und Chrysantheminchlorid. — *Cyanidinchlorid*, $C_{15}H_{11}O_6Cl, H_2O$. Prismen oder Nadeln aus A. + HCl; swl. in k., zll. in h. 1%ig. Salzsäure, unl. in k. 7%ig. Salzsäure. — *Chrysantheminchlorid*, $C_{21}H_{21}O_{11}Cl, 1^1/_2 H_2O$. Rötlichbronzefarbige, metallglänzende, gepulvert bordeauxrote, Prismen oder rhombenförmige Blättchen aus W. + alkoh. HCl. (Liebigs Ann. **412**. 113—251. 17/10. [15/2.] Berlin-Dahlem. Kaiser Wilhelm-Inst. für Chemie.) Posner.

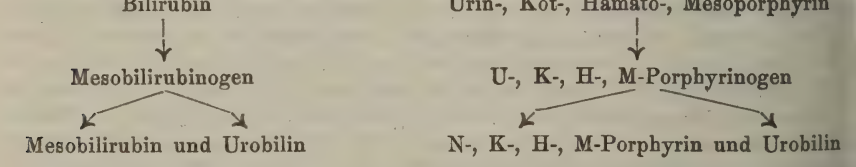
Hans Fischer, *Über die Giftigkeit, die sensibilisierende Wirkung und das spektroskopische Verhalten der natürlichen Porphyrine. Abbau des Urinporphyrins zum Kot-*

porphyrin. (Vgl. C. **1916**. I. 788 u. 1070.) Urinporphyrin u. Kotporphyrin unterscheiden sich, wie in den vorhergehenden Arbeiten nachgewiesen wurde, durch die Anzahl der Carboxylgruppen; Urinporphyrin hat deren sieben, Kotporphyrin drei. Die Verwandtschaft der beiden Körper konnte bewiesen werden durch die Überführung des Urinporphyrins in Kotporphyrin unter Abspaltung der 4 Carboxylgruppen. Kotporphyrin ist das im Organismus primär entstehende Prod., das dann sekundär durch Carboxylierung in das Urinporphyrin übergeführt wird. Hierbei wird zugleich eine Entgiftung und bessere Ausscheidungsmöglichkeit erzielt. Das Kotporphyrin ist zweimal so giftig wie das Urinporphyrin, aber weniger giftig als das Hämatoporphyrin. Auch hier geht entsprechend dem MEYER-OVERTONschen Gesetz die Wrkg. parallel der Löslichkeit in Ä. Urinporphyrin ist im Gegensatz zu Kotporphyrin in Ä. unl. Die Verss. wurden an Mäusen vorgenommen. Die vorerwähnte Wrkg. gilt nur beim Aufenthalt der Tiere im Dunkeln. Bei Belichtung tritt das Gegenteil ein. Da ist das Urinporphyrin giftiger als das Kotporphyrin. Beide Porphyrine wirken auf weiße Mäuse stark sensibilisierend ein (vgl. auch FISCHER u. KEMNITZ, Ztschr. f. physiol. Ch. **96**. 309; C. **1916**. I. 1260). Auf rote Blutkörperchen üben die natürlichen Porphyrine keine Wrkg. aus. Am Schlusse der Arbeit teilt der Vf. die spektroskopischen Befunde der natürlichen Porphyrine und ihrer Ester mit. Es lassen sich spektroskopisch Urin- u. Kotporphyrine leicht von Hämatoporphyrin unterscheiden.

Abspaltung von 4 Carboxylgruppen aus Urinporphyrin. Überführung von Urinporphyrin in Kotporphyrin. 4-stdg. Erhitzen mit Kaliummethylat auf 200° erzielte nur teilweise Absprengung von Carboxylgruppen beim Urinporphyrinmethylester. Behandlung des Urinporphyrinmethylesters mit HJ—Eisessig führte zum Ziele. (Ztschr. f. physiol. Ch. **97**. 109—27. 13/5. [1/3.] Physiolog. Inst. d. Univ. München.)

PFLÜCKE.

Hans Fischer, *Beobachtungen am frischen Harn und Kot von Porphyrinpatienten* (vergl. vorstehendes Referat). Neben Urinporphyrin und Kotporphyrin wurde im Harn eines Porphyrinpatienten ein dritter Farbstoff von dem Aussehen des Hämatins beobachtet; dieser Farbstoff ist jedoch eisenfrei und ist mit Hämatin nicht identisch. Nach der colorimetrischen Best. ist von ihm viel im Urin vorhanden, seine Reindarst. glückte jedoch dem Vf. nicht. Es werden dann die verschiedenen früheren Literaturangaben über das Vorkommen von Porphyrinen im Harn kritisch besprochen. Die häufigen Angaben von Urobilin in den Porphyrinharnen erklären sich durch das Vorhandensein der Leukoverbb. der Porphyrine, denn diese, besonders die des Kotporphyrins, geben mit Zinkacetat in alkoh. Lsg. (SCHLESINGERs Reagens) fluorescierende Lsgg. mit dem scheinbar charakteristischen spektroskopischen Befund ähnlich wie Mesobilirubinogen:



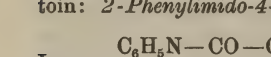
Die EHRLICHsche Probe kann entscheiden, welches Urobilinogen vorliegt. Denn bei den Leukoverbb. der Porphyrine ist die EHRLICHsche Probe negativ, beim Mesobilirubinogen positiv. Bei der positiven Fluorescenzprobe mit Zinkacetat handelt es sich beim Urin- und Kotporphyrin nicht um die B. des Zinksalzes. Dieses konnte Vf. durch die Darst. der betreffenden Zinksalze beweisen. Es werden dann die Ausbeuten der erhaltenen Porphyrinmengen aus Urin und Kot des

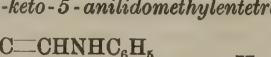
ıntersuchten Porphyrinkranken gegeben. Außerdem wurde Kotporphyrin neben Jrinporphyrin aus frischem, unzersetztem Urin isoliert. — *Komplexes Zinksalz des Urinporphyrinmethylesters*, $C_{47}H_{48}N_4O_{16}Zn$, aus A. umkrystallisierbar; die alkoh. Lsg. ;ibt intensiv rote Fluorescenz. — *Komplexes Zinksalz des Kotporphyrinmethylesters*, $C_{39}H_{40}N_4O_8Zn$; Nadeln; gleichfalls rote Fluorescenz der alkoh. Lsg. und keinen Jrobilinstreifen im Spektrum. Durch Reduktion mit Na-Amalgam wurden Kotporphyrin und Urinporphyrin in die Leukoverbb. übergeführt, dieselben aber nicht soliert. Die Reduktion und Reoxydation des Kotporphyrins vollzieht sich viel angsamer, als die des Urinporphyrins. (Ztschr. f. physiol. Ch. **97**. 148—70. 13/5. 22/3.] Inst. f. angewandte med. Chemie zu Innsbruck.) PFLÜCKE.

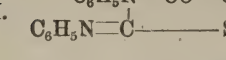
Hans Fischer, *Zur Kenntnis der Lithofellinsäure.* In einer früheren Arbeit vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2728; C. **1914**. II. 1301) sprach der Vf. die Vermutung aus, daß die *Lithofellinsäure* eine hydrierte Cholalsäure sei. JÜNGER und KLAGES (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 3045; C. **96**. I. 209) haben aus der Lithofellinsäure durch Abspaltung von A. eine ungesättigte S. erhalten. Diese S. wurde glatt nach den von den Autoren angegebenen Arbeitsbedingungen durch Behandlung der Lithofellinsäure mit HCl in Ggw. von A. erhalten. Hierbei entsteht ein öliges Lacton der Lithofellinsäure, aus dem man nach JÜNGER u. KLAGES durch Abspaltung von A. dieselbe ungesättigte Säure wie bei der Behandlung der Lithofellinsäure mit Barythydrat erhält. Diese Säure besitzt nicht die Zus. $C_{18}H_{30}O_3$, sondern vielmehr $C_{20}H_{34}O_3$; sie wird in Anlehnung an die Nomenklatur der Gallensäure als *Desoxylithofellinsäure* zu bezeichnen sein. Für die Lithofellinsäure folgert sich daraus die Formel $C_{20}H_{36}O_4$, wie sie schon von WÖHLER (LIEBIGS Ann. **41**. 131) angegeben wurde. Die S. hält entweder Krystallwasser oder Krystallalkohol bei 100° im Vakuum hartnäckig zurück, und erst beim Erhitzen auf 150° entweicht das festgebundene Lösungsmittel. Dabei erfolgt bereits eine partielle Umwandlung in das Lacton, das in die Vorlage destilliert. Kommt der Lithofellinsäure die Formel $C_{20}H_{36}O_4$ zu, so kann sie keine hydrierte Cholalsäure sein; es handelt sich jedenfalls dann überhaupt um keine Gallensäure. Wahrscheinlich stammt die S. aus dem Futter der Tiere, vermutlich aus der südamerikan. Hülsenfrucht Prosopys. *Desoxylithofellinsäure*, $C_{20}H_{34}O_3$, F. 174—175° (JÜNGER und KLAGES 152°), umkrystallisiert aus A. und W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2413—15. 21/10. [11/9.] Inst. f. angew. mediz. Chem. zu Innsbruck.) PFLÜCKE.

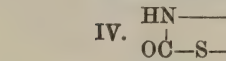
F. B. Dains und **A. E. Stephenson**, *Über die Reaktionen der Formamidine.* Teil IV. *Einige Thiazolderivate.* (Teil V: S. 1026.) *Diphenylisothiohydantoin (2-Phenylimido-3-phenyl-4-ketotetrahydrothiazol).* B. durch Erwärmen von Thiocarbanilid und Chloressigsäure in A. — *2-Phenylimido-3-phenyl-4-keto-5-anilidomethylentetrahydrothiazol*, $C_{22}H_{17}ON_3S$ = (I.). B. aus der vorstehenden Verb. durch Einw. von Diphenylformamidin bei 4—5-stünd. Erwärmen auf 140—150°. Aus A. kurze, hellgelbe Nadeln vom F. 202°. Bei der Hydrolyse mit konz. HCl (15 ccm) von 10 g der vorstehenden Verb. in 150 ccm A. werden gebildet: *Diphenylharnstoff*, *3-Phenyl-2,4-diketo-5-anilidomethylentetrahydrothiazol* (F. 192°), *3-Phenyl-2,4-diketotetrahydrothiazol* und *Anilinhydrochlorid.* Es ist somit eine fortschreidende Hydrolyse eingetreten. — *Di-o-tolylisothiohydantoin* hergestellt nach WHEELER und JAMIESON Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 369; C. **1903**. I. 1257) vom F. 153° ergibt ein *Benzalderivat* vom F. 182,5°. Dasselbe wird aus dem Hydantoin u. dem Aldehyd durch direktes Erhitzen ohne Lösungsmittel u. ohne Kondensationsmittel erhalten. — *2-o-Tolylimido-3-o-tolyl-4-keto-5-anilidomethylentetrahydrothiazol*, $C_{24}H_{21}ON_3S$. B. durch 3-stünd. Erwärmen molarer Mengen von Di-o-tolylisothiohydantoin und Diphenylformamidin auf 140—150°. Aus A. hellgelbe, seidige Krystalle vom F. 200

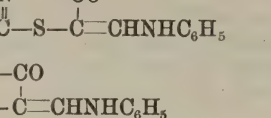
bis 201°. — Analog erhält man aus Diphenylformamidin und Phenylisothiohydantoin: *2-Phenylimido-4-keto-5-anilidomethylentetrahydrothiazol*, $C_{16}H_{13}ON_3S$ = (II.)

I. 

II. 

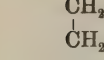
III. 

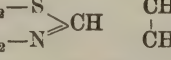
IV. 

V. 

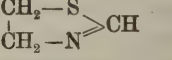
Fast unl. in A., Chlf., Gasolin und Bzl., l. in h. Eg., Pyridin u. Nitrobenzol. Aus letzterem citronengelbe Nadeln vom F. 266,5°. Die gleiche Verb. erhält man durch Erwärmen von Phenylisothiohydantoinsäure, C_6H_5N = CNH_2—S—CH_2·COOH, mit Diphenylformanidin auf 150—170°. — Aus Phenylisothiohydantoinsäure und Benzaldehyd bei 140—150° (kurz auf 200° erhitzt) wird *2-Phenylimido-4-keto-5-benzaltetrahydrothiazol* vom F. 254° (WHEELER, JAMIESON, l. c.) erhalten. — *2-Methylphenylamido-4-keto-5-anilidomethylentetrahydrothiazol*, $C_{17}H_{15}ON_3S$ = (III.) B. durch Kondensation von 2-Methylphenylamido-4-ketotetrahydrothiazol mit Diphenylformamidin bei 150°. Aus A. rötliche Körnchen vom F. 180°. L. in HCl mit Alkali ausfällbar. — *3-Phenyl-2,4-diketo-5-anilidomethylentetrahydrothiazol*, $C_{16}H_{12}O_2N_2S$. B. durch Kondensation von 3-Phenyl-2,4-diketotetrahydrothiazol mit Diphenylformamidin bei 3-stünd. Erhitzen auf 140—150°, wl. in A., daraus hellgelbe, glänzende Blättchen vom F. 192—193° (s. oben). Nebenbei entstehen geringe Mengen Diphenylharnstoff (F. 237°). — *2,4-Diketo-5-anilidomethylentetrahydrothiazol*, $C_{10}H_8O_2N_2S$ = (IV.). B. durch Kondensation von Diphenylformamidin mit 2,4-Diketotetrahydrothiazol. Swl. in h. A., woraus fast farblose Platten vom F. 233° gebildet werden. Die wahren Thiohydantoine, die eine Methylengruppe enthalten, ergeben bei der Kondensation substituierte Aminomethylenderivate des Typs (Formel V.) isomer mit den Thiazolderivaton. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 1841—44. Sept. [24/6.] Lawrence. Univ. of Kansas. Dept. of Chem.) STEINHORST.

S. Gabriel, *Über einige einfache Thiazolbasen. Thiazolin* und *Penthiazolin* lassen sich aus β-Aminoäthylmercaptan, bezw. γ-Aminopropylmercaptan durch Formylierung und darauffolgende H_2O-Abspaltung mittels P_2O_5 erhalten. — *Phenpenthiazol* wurde aus o-Aminobenzylchlorid u. Thioformamid gewonnen. — *Thiazolin* (I.), $Kp._{747}$ 137,5—138°; *Pikrat*, $C_9H_8O_7N_4S$, Tafeln vom F. 150—151°. — *5-Methylthiazolin* (II.), aus β-Aminopropylmercaptan, farbloses, stark pyridinartig riechendes Öl, das sich ziemlich leicht in W. mit alkal. Rk. löst; das *Pikrat*, $C_4H_7NS \cdot C_6H_3N_3O_7$, goldgelbe Spieße vom F. 124—124,5° (unter Zers.). — *Penthiazolin* (III.),

I. 

II. 

III.

IV. 

aus γ-Aminopropylmercaptan durch Behandlung in methylalkoh. Lsg. mit Methylformiat im Rohr bei 100° über Formaminopropylmercaptan, COH·NH·$(CH_2)_3$·SH, einem farblosen, leicht wasserl. Öl, und Erhitzen des letzteren in Bzl. mit P_2O_5; $Kp._{758}$ 174° (Faden ganz im Dampf); mit W. mischbar mit alkal. Rk.; besitzt pyridinartigen Geruch. — *Goldsalz*, $C_4H_7NS, HAuCl_4$, gelber Nd., zersetzt sich unter Schäumen gegen 197—199°; *Chloroplatinat*, bräunlichgelbe Rhomboeder; das Pikrat,

$C_4H_7NS, C_6H_3N_3O_7$, gelbe, zugespitzte Nadeln vom F. 130—132°. — Das freie *γ-Aminopropylmercaptan*, $HS\cdot(CH_2)_3NH_2$, aus salzsaurem γ-Aminopropylmercaptan durch Versetzen mit Natriummethylatlsg., schneeweiße, lockere Krystallmasse vom F. 112—113°; ll. in W. mit stark alkal. Rk. mit amin- u. mercaptanähnlichem Geruch. — *Phenpenthiazol* (IV.), destilliert bei 767 mm Druck und bei 267° (unkorr.) unter starker Dunkelfärbung über, unzersetzt bei 116—118° und 6 mm Druck; die Base ist hellgelb, dickflüssig, riecht chinolinähnlich; l. in W., ll. in SS.; an der Luft oder im Exsiccator verwandelt sie sich allmählich in ein zähes, braunes Harz, das sich nicht mehr völlig in W. löst; *Goldsalz*, $C_8H_7NS, HAuCl_4$, citronengelber Brei feiner Nadeln; *Chromat*, $(C_8H_7NS)_2H_2Cr_2O_7$, gelbe Nadeln; *Chloroplatinat*, hellbräunliches Pulver, schmilzt unter Tiefrotfärbung bei 156—157°; *Pikrat*, $C_8H_7NS\cdot C_6H_3N_3O_7$, Nadeln vom F. 181,5—186°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 1110—16. 20/5. [8/4.] Berlin. Univ.-Lab.) PFLÜCKE.

Surendranath Dhar, *Einige Xanthonderivate und Xanthonfarbstoffe. Xanthon* bildet farblose Krystalle aus Eg. oder Nitrobenzol. — *Monobromxanthon*, aus Xanthon in möglichst wenig h. Nitrobenzol und 1 Mol. Brom in Ggw. einer Spur Jod; man erhitzt auf 80—110° und schließlich auf 180°; Krystalle aus Bzl., F. 133°. — *Dibromxanthon*, aus Xanthon in wenig Eg. und 2 Mol. Brom bei 1-stdg. Erhitzen mit einer Spur Jod auf 110°; Krystalle aus Bzl. — *Tetrabromxanthon*, $C_{13}H_4O_2Br_4$, aus Xanthon und 4 Mol. Brom bei 6-stdg. Erhitzen mit wenig Jod auf 200—275°; entsprechend auch aus Dibromxanthon oder aus α- oder β Dinitroxanthon und Brom bei 275—290° in 8 Stdn.; weiße Nadeln, F. 298°. — *Hexabromxanthon*, $C_{13}H_2O_2Br_6$, aus Xanthon und viel Brom in Ggw. von wenig Jod bei 275° in 10—12 Stdn.; entsprechend aus Tetrabromxanthon u. α- oder β-Dinitroxanthon; goldgelbe Nadeln aus Bzl., F. 308°. — Aus einer Lsg. von Xanthon in einem Gemisch gleicher Gewichtsmengen HNO_3 (D. 1,4) und konz. H_2SO_4 krystallisiert in einigen Stunden *β-Dinitroxanthon*, Nadeln, F. 262°, swl. in A., ll. in Toluol, Nitrobenzol; aus der Mutterlauge isoliert man *α-Dinitroxanthon*, gelbliche Nadeln aus konz. HNO_3, F. 190°. — *Monobromdinitroxanthon*, $C_{13}H_5O_6N_2Br$, krystallisiert aus der Lsg. von 1 Tl. Monobromxanthon in einem Gemisch von 3 Tln. HNO_3 (D. 1,4) und 1,5 Tl. konz. H_2SO_4 in einigen Stunden in gelblichen Nadeln, F. 235°, wl. in A., Bzl., ll. in Nitrobenzol; als Hauptprod. findet man in der Mutterlauge *Monobromtrinitroxanthon*, $C_{13}H_4O_8N_3Br$, gelbe Tafeln aus Bzl., F. 262—265°. — *Dibromdinitroxanthon*, $C_{13}H_4O_6N_2Br_2$, aus Dibromxanthon beim Auflösen in einem sd. Gemisch von 15 Tln. konz. H_2SO_4 und 30 Tln. HNO_3 (D. 1,48), farblose Nadeln, F. 235—237°, sublimiert. — *Tetrabromdinitroxanthon*, $C_{13}H_2O_6N_2Br_4$, aus Tetrabromxanthon bei $^1/_2$-stdg. Kochen mit 30 Tln. konz. H_2SO_4 und 60 Tln. rauchender HNO_3, rechtwinklige Tafeln aus Nitrobenzol, schm. nicht bei 300°.

β-Nitroaminoxanthon, $C_{13}H_8O_4N_2$, aus β-Dinitroxanthon in w. A. und Schwefelammonium, gelbe Nadeln aus A., F. 265°. — *β-Nitroacetylaminoxanthon*, $C_{15}H_{10}O_5N_2$, mit Acetanhydrid und einem Tropfen Pyridin dargestellt, grauweiße Nadeln aus Acetanhydrid + W., schm. nicht bei 300°. — *α-Nitroaminoxanthon*, $C_{13}H_8O_4N_2$, aus α-Dinitroxanthon und alkoh. Schwefelammonium, gelbe Nadeln aus A., F. 204 bis 206°. — *α-Nitroacetylaminoxanthon*, $C_{15}H_{10}O_5N_2$, gelbliche Nadeln, schm. nicht bei 300°. — *Dianilinodibromxanthon*, $C_{23}H_{16}O_2N_2Br_2$, aus Tetrabromxanthon bei 2-stdg. Kochen mit 10 Tln. Anilin und etwas Cu-Pulver, blauschwarzer Nd., mit A. gewaschen, F. 140—145°, färbt Cr-gebeizte Wolle blau. — *Hexaanilinoxanthon*, $C_{49}H_{38}O_2N_6$, aus Hexabromxanthon und 15 Tln. Anilin bei 1-stdg. Erhitzen mit etwas Cu-Pulver, schwarzer Nd., mit A. gewaschen, F. 180—183°, färbt Cr-gebeizte Wolle tief blau. — *Phenyliminodinitroxanthon*, $C_{19}H_{11}O_5N_3$, aus α-Dinitroxanthon bei 2-stdg. Kochen mit 10 Tln. Anilin und etwas Cu-Pulver, violettblaues Pulver,

mit A. gewaschen, F. 170—175°, färbt tanningebeizte Baumwolle blaßviolett. — *β-Nitroxanthonazo-β-naphthol*, $C_{23}H_{13}O_5N_3 = C_{13}H_6O_2(NO_2)\cdot N_2\cdot C_{10}H_6\cdot OH$, aus diazotiertem β-Nitroaminoxanthon und alkal. β-Naphthol, amorph, schm. nicht bei 300°, unl. in A., zl. in Eg., zll. in Pyridin, Nitrobenzol, färbt Cr-gebeizte Wolle orange. — *β-Nitroxanthonazo-1,5-dioxynaphthalin*, $C_{23}H_{13}O_6N_3$, aus diazotiertem β-Nitroaminoxanthon und alkoh. 1,5-Dioxynaphthalin, roter Nd., schm. nicht bei 300°, l. in A., ll. in Nitrobenzol, färbt Cr-gebeizte Wolle braun. — *α-Nitroxanthonazophenol*, $C_{19}H_{11}O_5N_3$, aus diazotiertem α-Nitroaminoxanthon und alkal. Phenol, dunkelbrauner Nd., schm. nicht bei 300°, färbt Cr-gebeizte Wolle gelbbraun. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 744—50. August 1916. [27/10. 1915.] Indien. Dacca College. Lab.) FRANZ.

Charles Wesley Addy und **Alexander Killen Macbeth**, *Die Reaktion der Alkylnitrite mit Pyridin und Chinolin.* Aus Gemischen von Amylnitrit mit Pyridin oder Chinolin krystallisieren bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit *Pyridinnitrat*, $C_5H_5N\cdot HNO_3$, bezw. *Chinolinnitrat*, $C_9H_7N\cdot HNO_3$. Andere Pyridinderivate oder Alkylnitrite verhalten sich ebenso. Es steht noch nicht fest, ob Amylnitrit durch Feuchtigkeit in Amylalkohol und HNO_2 oder durch die Basen in Amylen und HNO_2 zerlegt wird. Amylen konnte nicht nachgewiesen werden. (Journ. Chem. Soc. London **109**. 754—55. August. [10/7.] Belfast. Queen's Univ. The Sir DONALD CURRIE Labb.) FRANZ.

Adolf Kaufmann, **Ernst Rothlin** und **Paul Brunnschweiler**, *Über den Abbau der Chinaalkaloide.* I. Das *Cinchotin* (I.) wird durch Essigsäure in das *Cinchoticin* (*Cinchotintoxin*) umgelagert, das mit Benzoylchlorid ein *Benzoylderivat* (II.) liefert. Dieses gibt bei fortgesetztem Erhitzen mit verd. Mineralsäuren oder bei andauernder Einw. von alkoh. KOH das Cinchoticin zurück. Bei der Oxydation des Benzoylcinchoticins mit Chromsäure in essigsaurer Lsg. entstehen *Cinchoninsäure* und *Benzoylcincholoipon* (III.). In etwas anderer Richtung verläuft die Oxydation des *Methylsulfomethylats des Benzoylcinchoticins* (IV.) mit Permanganat, indem neben wenig *Methylisatin* größere Mengen von *Formylmethylanthranilsäure* u. eine S. von der wahrscheinlichen Struktur des *Benzoylhomocincholoipons* (V.) entstehen. Glatter verläuft die Spaltung des Toxinmoleküls, wenn man das aus dem Benzoylcinchoticin erhältliche *Isonitrosoderivat* (VI.) mit einem Säurechlorid (Benzoylchlorid oder p-Toluolsulfosäurechlorid) schüttelt. Hierbei wird neben Cinchoninsäure das *Benzoylcincholoiponnitril* (VII.) erhalten, das beim Kochen mit Barythydrat in Cincholoipon übergeht. — Die Vff. benutzen für die *Chinaalkaloide* und ihre Abkömmlinge folgende *Nomenklatur.* Die Hauptalkaloide und ihre Hydrierungsprodd. werden bezeichnet:

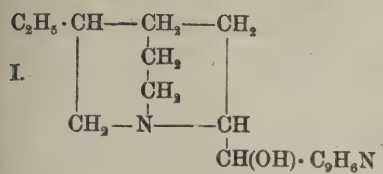
Cinchonin	(d)	Cinchotin	(d)
Cinchonidin	(l)	Cinchotidin	(l)
Chinin	(l)	Chinotin	(l)
Chinidin	(d)	Chinotidin	(d)

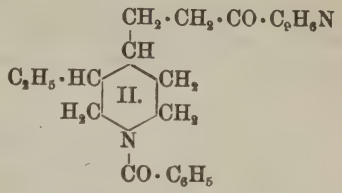
Für die „*Chinotoxine*" kommen die Vff. auf die PASTEURsche Bezeichnung zurück. Es geben also:

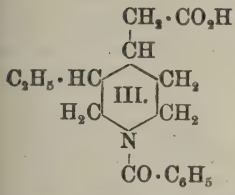
Cinchonin, Cinchonidin	Cinchonicin	Cinchotin, Cinchotidin	Cinchoticin
Chinin, Chinidin	Chinicin	Chinotin, Chinotidin	Chinoticin

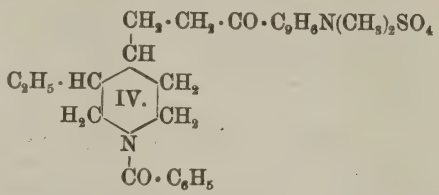
Die „*Chinaketone*“ von RABE heißen dann für:

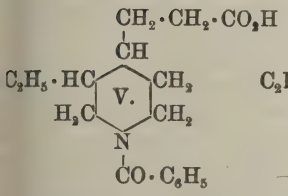
Cinchonin Cinchonidin	Cinchoninon	Cinchotin Cinchotidin	Cinchotinon
Chinin Chinidin	Chininon	Chinotin Chinotidin	Chinotinon

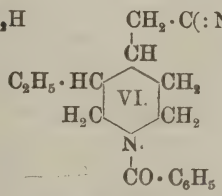


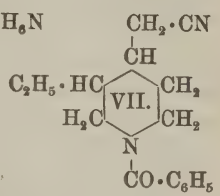












Cinchoticin (vergl. KAUFMANN, HUBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2920; C. **913**. II. 1760). Beim Kochen von salzsaurem Cinchotin mit 50%ig. Essigsäure u. Na-Acetat. Hellgelbes, dickflüssiges Öl. — *Benzoylderivat* (II.). Aus der Base, Benzoylchlorid und NaOH. Nadeln aus Essigester, F. 124°; wl. in sd. W., Lg., L.; ll. in Bzl., Essigester; sll. in A., Chlf. Wird beim Erhitzen mit 20%ig. HCl zu Benzoesäure und Cinchoticin verseift. Alkoh. KOH spaltet die Benzoylgruppe ab. — *Methylsulfomethylat des Benzoylcinchoticins* (IV.). Aus der Benzoylverb. in Chlf. mittels Dimethylsulfat. Gelbes Öl; ll. in W. — *Entsprechendes Pikrat*, $C_{33}H_{33}O_9N_5$. Gelbe Nadeln aus A., F. 152—154°. — *Benzoylcincholoipon* (II.). Neben Cinchoninsäure aus dem Benzoylcinchoticin mittels CrO_3 in sd. Eg. oder durch Benzoylierung von Cincholoipon. Nadeln aus Essigester + Ä., F. ca. 103°; schm. nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 146—147°; wl. in h. W. und PAe., leichter l. in Ä., sll. in A., Chlf. Gibt beim Kochen mit Barytwasser Benzoesäure und Cincholoipon. — *Benzoylhomocincholoipon* (V.). Neben Formylmethylanthranilsäure und Methylisatin aus dem Methylsulfomethylat des Benzoylcinchoticins in W. mittels $KMnO_4$. Die in Form ihres *Chlorhydrats* isolierte rohe S. wird durch Kochen mit alkoh. HCl in ihren *Äthylester* ($Kp._{11}$ 136°) übergeführt. — *Isonitrosobenzoylcinchoticin* (VI.). Aus Benzoylcinchoticin und Amylnitrit in alkoh. Na-Äthylat. Nadeln aus Essigester, F. 175—177°; l. in etwa 45 Tln. h. und in 200 Tln. k. Essigester. — *Benzoylcincholoiponnitril* (VII.). Aus dem Isonitrosoderivat in 5%ig. NaOH mittels p-Toluolsulfosäurechlorid bei 45° neben Cinchoninsäure. Sublimiert in Krystallen; Kp. 160—165°; erweicht beim Stehen an der Luft; ist mit Wasserdampf nicht flüchtig; wird beim Kochen mit Barytwasser oder beim Er-

wärmen mit 70%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade zu Benzoesäure und Cincholoipon verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2299—2310. 21/10. [15/7.] Genf. Lab. f. org. Chemie d. Univ.) SCHMIDT.

K. Heß, *Über den Abbau des Scopolins. Erwiderung an Herrn E. Schmidt.* (Vgl. HESS, SUCHIER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 2057; C. **1916**. I. 158.) Der Vf. macht gegen E. SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 165; C. **1916**. I. 299) Prioritätsansprüche geltend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 2337—39. 21/10. [13/9.] Freiburg i/Br. Chem. Inst. d. naturw.-mathem. Fakultät d. Univ.) SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

P. Karrer, *Neuere Arbeiten über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Wirkung.* Zusammenfassender Bericht über die Beziehung zwischen der physiologischen Wrkg. chemischer Verbb. u. ihrer Konstitution. (Die Naturwissenschaften **4**. 562—67. 15/9. Frankfurt a. M.) SCHÖNFELD.

P. Q. Keegan, *Mitteilungen über Pflanzenchemie.* (Vgl. Vf., S. 497). *Parmelia saxatilis.* Die getrocknete Flechte (gesammelt 22/10.) gab an sd. Bzl. 0,8% eines braungelben Auszuges ab, der aus einer weißen wachsartigen, etwas Ergosterin enthaltenden M. bestand. Sd. A. entzog krystallinische Stoffe, die mit $FeCl_3$ Violettfärbung gaben; Tannin oder Zucker waren nicht zugegen. Mit h. W. wurden Nitrate ausgezogen, ebenso etwas Pentosen und ein Polysaccharid (Lichenin), aber keine Stärke, Galaktan oder Oxalat. Die Asche betrug 5,4%; sie bestand aus (%) 13,3 l. Salze, 5,5 SiO_2 und Verunreinigungen, 2,8 CaO, 1,8 MgO, etwa 20 Fe_2O_3 u. Mn-Oxyde, 4,1 P_2O_5 und 1,1 SO_3. Ein wss. Auszug der frischen Flechte (2. Febr.) enthielt viel Nitrate, viel gummiartige Stoffe und Farbstoff, dessen Lsg. sich auf Zusatz von NH_4-Vanadat hellgelb färbte, NESSLERS Reagens reduzierte, nicht aber $AgNO_3$. Dieser Farbstoff, der Formel $C_{19}H_{14}O_{10}$, ist *Lobarsäure*, *Usnetsäure*, *Stereocaulsäure* und *Saxatilsäure* genannt worden; er ist bitter u. weiß und ein Abkömmling des Orcins. (Vgl. Vf., Chem. News **105**. 25; C. **1912**. I. 833.) — *Primula vulgaris.* Sd. Bzl. entzog den Blättern eine weiße, wachsartige M. (2,6%) und wenig Carotin; sd. A. entzog wenig eines Flavons, viel Chlorophyll und etwas Saponin. Die Asche betrug in % der getrockneten Blätter 14,9; sie enthielt (%): 61,9 l. Salze, 6,3 SiO_2, 12,2 CaO, 3,4 MgO, 4,2 P_2O_5, 4,3 SO_3, 17,2 Cl, etwa 5 Fe- und Mn-Oxyd, 12 CO_2. Die Blüten enthielten 1,7% Wachs und Carotin und wenig Harz; ferner ein Flavon, wenig Catechingerbstoff, Saponin, Glucose, Ca-Oxalat und etwas pektinartige Schleimmasse. — *Rumex sanguineus.* Die getrockneten Blätter enthielten (1. Aug.) 2% eines Gemisches aus viel Wachs und Carotin; der alkoh. Auszug ergab Quercitrin und viel Tannin. Weiter fand sich wenig Zucker oder Stärke, viel Nitrate, pektinartige Schleimstoffe und Ca-Oxalat. Die Rohfaser stieg bis zu 50%; die Asche der getrockneten Blätter und Blattstiele betrug 11,7% und enthielt (%) 46,3 l. Salze, 7,3 SiO_2, 17,5 CaO, 5,3 MgO, 5,8 Fe und Mn-Oxyd, 6,2 P_2O_5, 3,3 SO_3 und 5,4 Cl und über 20% CO_2. Die bemerkenswertesten Bestandteile sind gewisse Anthracenabkömmlinge, und zwar *Chrysophansäure*, *Nepodin* (2,3 Diäthylanthracatechin) und *Lapodin* (1,2 Diäthylanthragallol). — *Narcissus pseudonarcissus.* Sd. Bzl. entzog der getrockneten, oberirdischen Pflanze 3,1% eines Gemisches von Wachs, fettem Öl, Phytosterin und etwas Carotin, sd. A. Flavon (Quercetin), etwas Saccharose und Scillain und eine Spur Alkaloid, h. W. viel pektinartigen Schleim, wenig Reservestärke, Zucker, Pentosen und Ca-Oxalat. Die Blattasche enthielt (%) 61,4 l. Salze, 3,3 SiO_2, 10,1 CaO, 3,6 MgO,

5 P_2O_5, 4 SO_3, 9,8 Cl und viel Mn; die Carbonate waren meist l. Eine im Frühjahr untersuchte Knolle enthielt Stärke. Schleim, Inulin, Alkaloid und viel Ca-Oxalat. Das *Alkaloid* ist in seiner Wrkg. dem Atropin und Pilocarpin nicht ähnlich, es hat die Formel $C_{16}H_{17}O_4N$, die keine Carbonyl- oder Methoxygruppen enthält; vielleicht dem Scillain verwandt. Die Blüten enthalten ein gelbbraunes Fett, viel mit Carotin gefärbte Chromoplasten und Quercetin. — Auf die pflanzenphysiologischen Erörterungen, die Vf. an Hand der analytischen Ergebnisse anfügt, muß erwiesen werden. (Chem. News **114**. 74—75. 18/8.) RÜHLE.

Bonnibel Artis und **Harold L. Maxwell**, *Barium in Tabak und anderen Pflanzen.* Es wurden Blätter und Stengel untersucht, und zwar je 25 g nicht zu trockene, noch in kleine Stücke zerschneidbare M. In der Asche findet sich das Ba in einer in HCl l. Form und als $BaSO_4$. Nach dem Auslaugen der Asche mit verd. HCl wird der Rückstand zur Entfernung der SiO_2 mit HF behandelt u. dann mit Na_2CO_3 geschmolzen. Das erhaltene $BaCO_3$ wird mit HCl aufgenommen und die Lsg. mit der des unmittelbar l. Ba vereinigt. In Tabak aus Cuba und Sumatra, sowie aus verschiedenen Gegenden der Vereinigten Staaten wurde gefunden $BaSO_4$ in % der Pflanze in den Blättern: 0,0132—0,0980, in den Stengeln 0,0280—0,504. In Blättern anderer Pflanzen fanden sich % $BaSO_4$, und zwar zurzeit der vollen Reife, von Kirsche 0,0392, Maulbeere 0,0696, Linde 0,0152, wilde Olive 0,0048, Pflaumen 0,0372, Hartahorn 0,0368, Walnuß 0,0752, Birne 0,0196; ferner in unreifen Blättern bald nach ihrer Entw. von Weichahorn 0,0273, wilder Weinstock 0,0941, wilde Kirsche 0,0336, Citrone 0,0435, Kirsche 0,0134, Flieder 0,0295, schwarze Walnuß 0,0096, Sumach 0,0071, Ulme 0,0182, Brombeere 0,0086. Vgl. Mc HARGUE, Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 826; C. **1913**. II. 788. (Chem. News **114**. 62—63. 18/8. [4/7.] Cornell College.) RÜHLE.

George Reeves, *Ein neues Verfahren für die Gewinnung der Pflanzenglobuline.* Auf Grund der Feststellung von SCHRYVER (Proc. Royal Soc. London Serie B **83**. 96; C. **1911**. I. 1298), daß Globuline in Lsgg. von Salzen, die die Oberflächenspannung des W. erniedrigen, viel leichter sich lösen als in NaCl-Lsg., wird eine etwa 7%ig. Lsg. von Na-Benzoat zum Ausziehen des zerkleinerten und entfetteten Pflanzenmaterials benutzt. Gleiche Mengen Material und Lsg. werden vermischt, die Mischung nach einigem Stehen mit so viel Filtrierpapierstücken versetzt, daß das Ganze eine fast trockene M. bildet, u. diese in einer BUCHNERschen Presse hohem Drucke ausgesetzt. Die Behandlung wird mit dem Rückstand noch wiederholt. Aus den vereinigten Preßflüssigkeiten scheiden sich die Globuline nach Eintragen in die ca. 10-fache Menge k. Wassers beim Stehen aus. Sie werden durch Dekantieren u. Auswaschen an der Zentrifuge, dann weiter je nach ihrer Eigenart gereinigt. — Bisher wurden auf diesem Wege hergestellt *Edestin* aus Hanfsaat, *Excelsin* aus Brasilnüssen, *Legumin* und *Vicillin* aus Pferdebohnen. (Biochem. Journ. **9**. 508—10. Dezbr. [9/11.] 1915. Imperial College of Sciences. Biochem. Labb. d. Abt. f. Pflanzenphysiol. u. -pathol.) SPIEGEL.

Naosuke Onodera, *Über die Einflüsse verschiedener Substanzen (Elektrolyte, Nichtelektrolyte, Alkaloide usw.) auf die Urease der Sojabohne.* Es wurde der Einfluß verschiedener SS., Alkalien, Alkohole, Aldehyde, Neutralsalze und Alkaloide erforscht, die teils hindernd, teils beschleunigend auf die Wrkg. der Urease einwirken. Säuren, anorganische wie organische, wirken hindernd. Die Hauptrolle spielt dabei die H-Ionenkonzentration, doch macht sich auch eine Beeinflussung durch die physikalischen Eigenschaften, besonders die Oberflächenspannung, der SS. geltend, so daß bei gleicher Dissoziation dieser Einfluß die Oberhand gewinnt

und sogar geringere H-Ionenkonzentration durch große Wrkg. der Oberflächenspannung überkompensiert werden kann. Zur Erklärung kann dienen, daß Säuren mit großem Einfluß auf die Oberflächenspannung die Adsorption der H-Ionen an der Oberfläche der Ureasepartikel erleichtern. Völlige Aufhebung der Wrkg. wird als Effekt des Zusammenwirkens von chemischen und physikalischen Eigenschaften angesehen. — Alkalien wirken gleichfalls hindernd. Die Wrkg. von NaOH kann auf die Hydroxylionenkonzentration bezogen werden. Das Verhältnis seiner Wrkg. zu der von $NH_4(OH)$ wird aber dadurch nicht genügend erklärt. NaOH hindert bei weit niedrigerer Konzentration als $NH_4(OH)$, aber in gleich wirksamen Lsgg. beider ist die Hydroxylionenkonzentration für NaOH viel größer als für NH_4OH), das demnach noch eine andersartige Wrkg. besitzen muß. — Alkohole. CH_4O, C_2H_6O u. C_3H_8O beschleunigen die Ureasewrkg. in molarer Konzentration, $C_5H_{12}O$ bei M/40; aber bei 3,3 M der ersten Gruppe und M/12 von $C_5H_{12}O$ wird sie verzögert; dabei zeigen isocapillare Lsgg. gleiche Wrkg. Deren Ursache kann nicht nur im Lichte des osmotischen Druckes (Traubes Kapazitätsfaktor) gesehen werden, vielmehr ist die Mitwirkung von Traubes Intensitätsfaktor (Anziehungsdruck, hier durch die Oberflächenspannung vertreten) anzunehmen. Eine Beziehung zwischen der Wrkg. auf die Urease und der Dispersion oder Aggregation ihrer Partikel durch die Alkohole fand sich nicht. — Aldehyd hindert die Wrkg. der Urease merklich. — Neutralsalze verzögern in $^1/_{10}$-n. Lsg. die Wrkg. der Urease; dies ist lediglich der Effekt ihrer Basen, die, durch $NH_4(OH)$ verdrängt, eine größere Hydroxylionenkonzentration bedingen, als die äquivalente Menge von diesem. — Alkaloidsalze rufen demgemäß im ersten Stadium der Hydrolyse eine Beschleunigung hervor. Die Alkaloidbasen selbst (*Chinin*, *Atropin* und *Pilocarpin*) wirken aber hindernd, wobei die beiden letztgenannten sich nicht antagonistisch, sondern additiv verhalten. (Biochem. Journ. **9**. 544—74. Dezbr. [15/11.] 1915. London. Physiol. Inst. des University College.) Spiegel.

Naosuke Onodera, *Über die Urease der Sojabohne und ihr „Coenzym“*. Bei der Dialyse verliert die Urease ihre Wirksamkeit. Diese wird durch Zusatz einer geringen Menge frischer Urease wieder hergestellt, wonach nicht nur die der neu zugesetzten, sondern auch die der ursprünglichen Ureasemenge entsprechende Menge NH_3 gebildet wird. Danach kann in der frischen Urease ein Coenzym angenommen werden. Das Dialysat aktiviert nicht, kann also das Coenzym nicht oder wenigstens nicht unverändert enthalten. Beobachtungen über den Einfluß der Filtration von dialysierter Urease durch Papier und von frischer durch Chamberlandkerzen führen zu dem Schlusse, daß das Coenzym aus 2 Gruppen besteht, von denen eine dialysierbar, die andere nicht dialysierbar ist, und jene bei der Dialyse eine nicht umkehrbare Veränderung erleidet, und daß 1 Teil des Coenzyms an das Enzym gebunden ist. Es erwies sich ferner, daß die hindernden Wrkgg. der Hitze, von SS. u. Alkali sich nicht auf die eigentliche Urease, sondern auf das Coenzym beziehen, und daß sowohl von Hitze wie durch die Dialyse zuerst nur dessen freier Teil zerstört wird. — Bei der Keimung der Sojabohnen sammelt sich die Urease in großem Maße in den Keimlingen an, während freies Coenzym darin fehlt. — Rinderserum beschleunigt zwar die Wrkg. der Urease; eine dem Coenzym vergleichbare Substanz ist aber nicht darin enthalten. (Biochem. Journ. **9**. 575—90. Dezbr. [15/11.] 1915. London. Physiol. Abt. des University College.) Spiegel.

William Alfred Davis, *Die Verteilung der Maltase in Pflanzen. I. Die Funktion der Maltase beim Stärkeabbau und ihr Einfluß auf die amyloklastische Wirksamkeit von Pflanzenmaterialien.* Bei einer Unters. verschiedenster Blätter u. Stengel, die zur Differenzierung der Zucker mittels ausgewählter Heferassen (vgl.

Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 201; C. **1916**. I. 1196) vorgenommen wurde, ergab sich stets das Fehlen von *Maltose*. Dies führte zu der Ansicht, daß Maltase zugegen sein müsse. Dies ist in der Tat wahrscheinlich allgemein in Pflanzen der Fall, in denen Stärkeabbau stattfindet. Der Grund, daß sie von früheren Forschern nicht gefunden wurde, liegt einerseits darin, daß sie ein endocelluläres, durch W. nicht leicht ausziehbares Enzym ist, andererseits an ihrer Unbeständigkeit. Schon durch gewöhnlichen A. u. gewöhnliches Chlf. wird sie leicht zerstört, was vielleicht nur durch Verunreinigungen dieser Substanzen (SS.?) bedingt ist. Ihre Wrkg. ist auch sehr begrenzt und wird durch Tempp. oberhalb 50° vernichtet. Durch Vermeidung dieser Fehlerquellen gelang der Nachw., daß Maltase in beträchtlichen Mengen in gekeimten und ungekeimten Cerealien sich findet. Im Malz kann sie zuweilen vorhanden sein, wenn die Darrtemp. nicht zu hoch war; dann kann sie durch den Darrprozeß sogar für W. leichter ausziehbar sein.

Die Maltase der Pflanzen wirkt nicht direkt auf Stärke oder Dextrine, sondern nur auf die durch die gewöhnlichen diastatischen Enzyme daraus erzeugte Maltose; ein solcher Prozeß muß bei der scheinbar beobachteten direkten B. von Glucose aus Stärke, wie bei den Verss. von Beijerinck (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **1**. 221. 329) und Wierzchowski (Biochem. Ztschr. **56**. 209. **57**. 125; C. **1913**. II. 2142; **1914**. I. 156) sich abgespielt haben. Die Beobachtungen des ersten am Mais lassen darauf schließen, daß die Maltase hauptsächlich in der Aleuronschicht des Endosperms vorkommt. — Nach den jetzigen Befunden muß das Auftreten von Maltase bei allen Beststt. der diastatischen Wirksamkeit von Pflanzenmaterialien und von Präparaten, wie Takadiastase oder Pankreatinen, in Rechnung gezogen werden. (Biochem. Journ. **10**. 31—48. März 1916. [17/12. 1915.] Rothamsted Experim. Station.) Spiegel.

Arthur John Daish, *Die Verteilung der Maltase in Pflanzen. II. Die Gegenwart von Maltase in Laubblättern.* (I. Mitteilung vgl. vorst. Ref.) Es wurden Blätter von Tropaeolum, Kartoffelpflanzen, Dahlia, Rübenpflanzen, Sonnenblume und Mangold untersucht. Gleichviel, ob sie bei Tag oder bei Nacht gepflückt waren, wurde in allen Fällen durch den aus den frischen Blättern durch Verreiben mit wenig W. gewonnenen Brei gel. oder gequollene Stärke bei 38° unter B. reduzierender Zucker abgebaut; von diesen bestand der größere Teil aus Glucose, der Rest aus Maltose. Danach erscheint die Ggw. von Maltase unzweifelhaft. Bei verhältnismäßig großem Überschuß von Stärke bleibt der Abbau meist unvollständig; da die Wrkg. der endocellulären Maltase unter diesen Bedingungen durch ihre geringe Löslichkeit und Diffusionsfähigkeit begrenzt ist, wird Maltose fast immer unter den Abbauprodd. gefunden. (Biochem. Journ. **10**. 49—55. März 1916. [17/12. 1915.] Rothamsted Experim. Station.) Spiegel.

Arthur John Daish, *Die Verteilung der Maltase in Pflanzen. III. Die Gegenwart von Maltase in gekeimter Gerste.* (I. u. II. Mitteilung vgl. vorst. Reff.) In Bestätigung der Ergebnisse von Wierzchowski (Biochem. Ztschr. **57**. 125; C. **1914**. I. 156) wurde das V. der Maltase in gekeimter Gerste durch Best. der Zucker nach ihrer Selbstverdauung und nach ihrer Einw. auf Stärke bei 38° nachgewiesen. Dabei wurde die lufttrocken verriebene Gerste im Gemisch mit W. verwendet. Verss., das Enzym durch Ausziehen mit W. und Fällung mit A. zu isolieren, führten zu seiner Zerstörung. Der Einwand, daß das in den Gerstenkörnern nachgewiesene Enzym etwa Pilzen entstamme, wurde durch Sterilisierung der Körner vor der Keimung (kurzes Eintauchen in $HgCl_2$-Lsg.) und Vornahme der Keimung in sterilisiertem W., das dabei auch steril blieb, beseitigt. — Die Selbstverdauung der gekeimten Gerste führt schließlich zum praktisch völligen Verschwinden der

Stärke unter Verbleiben von Glucose, während in den früheren Stadien auch Dextrin und Maltose nachweisbar sind, aber schrittweise verschwinden. Bei der Verdauung von gequollener Stärke nehmen diese Prodd. zwar auch ständig ab, doch sind sie selbst nach sehr langer Zeit (263 Stdn.) noch nachweisbar. — Wird eine kleine Menge gekeimter Gerste zur Verdauung gequollener Stärke verwendet, so wird die Selbstverdauung weitgehend verzögert, bis der größere Teil der Stärke oder der aus ihr gebildeten Maltose in Glucose verwandelt ist. Für die bei dem Abbau der Stärke gewonnenen quantitativen Ergebnisse kann daher keine Korrektur, die den Anteil für die abgebaute Gerstenstärke angibt, ermittelt werden. (Biochem. Journ. **10**. 56—76. März 1916. [17/12. 1915.] Rothamsted Experim. Station.)
SPIEGEL.

Charles H. Harris und **Willard D. Thrams**, *Die Frucht von Vaccinium Corymbosum (Heidelbeere).* Die Asche enthielt (% der Asche): SiO_2 6,33, Al_2O_3 17,39, Fe_2O_3 10,50, CaO 18,11, MgO 11,48, K_2O 5,65, Na_2O 2,26, SO_3 10,94, P_2O_5 14,36, MnO 0,35. Die getrockneten Früchte enthielten (%): Asche 1,38, N 0,7, Zucker 41,46, Öl 0,93. Der Zucker erwies sich nach seinem Verhalten zu Phenylhydrazin als *Fructose.* An SS. wurden nachgewiesen *Weinsäure*, eine Spur *Citronensäure* und Essigsäure, die von der Gärung des Zuckers herrührte. Das Öl zeigte $D.^{18}$ 0,9, VZ 350,96. (Chem. News **114**. 73. 18/8. [6/7.] CORNELL College.)
RÜHLE.

John Oglethorpe Wakelin Barratt, *Thrombin und Calciumchlorid in Beziehung zur Gerinnung.* Als Ergebnis sehr sorgfältiger Verss. werden die folgenden Schlüsse gezogen: 1. Eine gegebene Menge Thrombokinase erzeugt in Ggw. von $CaCl_2$ und einer genügenden Menge Prothrombin eine bestimmte Menge Thrombin, unabhängig von der augenblicklichen Konzentration des Prothrombins. — 2. Bei Verss. mit Thrombokinase steht die Gerinnungszeit mit der Wrkg. des Thrombins auf Fibrinogen im Zusammenhang. — 3. Die Wrkg. des Thrombins (y) auf Fibrinogen (z) in Ggw. von $^1/_{10}$-n. $CaCl_2$-Lsg. zu 0,05 ccm in einer Gesamtmenge von 0,5 ccm verläuft annähernd nach der Gleichung $xy = nz$, worin x die Gerinnungszeit, und n eine Konstante ist. — 4. Zusatz von $^1/_{10}$-n. $CaCl_2$-Lsg. in Mengen von mehr als 0,5 ccm auf 0,5 ccm Fl. zu Schlangengiftthrombin oder einer Mischung von Thrombokinase und Prothrombin verzögert die Gerinnung des Fibrinogens. Werden die Gerinnungszeiten (x) als Abszissen gegen die verwendeten Mengen $CaCl_2$ als Ordinaten aufgetragen, so findet man die sich ergebenden Punkte auf einer Parabel, gegeben durch die Gleichung $w^2 = ax - b$, solange die Menge $CaCl_2$ unterhalb eines kritischen Grenzwertes liegt; oberhalb dieses Wertes gilt die Gleichung nicht mehr; von ihren beiden Konstanten ist a proportional der vorhandenen Menge Thrombokinase, b eine nicht näher bestimmte Funktion von z. — 5. Die oben erwähnte Wrkg. von Thrombin auf Fibrinogen vollzieht sich nach der allgemeinen Gleichung $w^2 = p\left(\frac{xy}{z} - n\right)$, worin n eine von w, xy und z unabhängige Konstante und p eine noch nicht definierte Funktion von z ist. — 6. Sehr geringe Mengen $CaCl_2$ (unterhalb 0,05 ccm $^1/_{10}$-n. Lsg. in 0,5 ccm gesamter Fl.) beschleunigen die Gerinnungsaktivität des Thrombins aus dem Gifte von Echis carinatus. (Biochem. Journ. **9**. 511—43. Dezbr. [24/9.] 1915. LISTER-Inst.)
SPIEGEL.

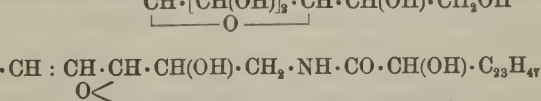
Edgard Zunz und Mademoiselle **Diakonoff**, *Untersuchungen über die Anaphylaxie durch Diglycylglycin.* Es gelingt, nicht vorbehandelte Kaninchen durch in wöchentlichen Zwischenräumen wiederholte subcutane Einspritzungen von Diglycylglycin zu anaphylaktisieren, bisweilen schon durch 3 Einspritzungen. Bei so behandelten Tieren ruft die intravenöse Einspritzung, sowohl von Diglycylglycin,

ie von frischem Pferdeserum die Symptome des anaphylaktischen Shoks — Sturz es arteriellen Drucks, Beschleunigung der Atmung, Steigerung der Darmewegungen — hervor, ohne daß diese Symptome in allen Fällen sämtlich nebeninander auftreten. Die Beobachtung der Blutgerinnbarkeit kann hier nicht als Kriterium benutzt werden, weil diese durch das Peptid selbst beeinflußt wird. us ähnlichem Grunde ist auch der Fall des arteriellen Drucks nur dann als anahylaktisches Symptom zu werten, wenn er 2 cm Hg überschreitet. Sehr ausehlaggebend ist dagegen die Beeinflussung der Atmung, denn bei einem neuen ier hat Diglycylglycin, intravenös gegeben, darauf gar keinen oder eher einen erlangsamenden Einfluß. (Biochem. Journ. **10**. 160—68. März. [24/2.] Lausanne. ist. f. Physiol. der Univ.) SPIEGEL.

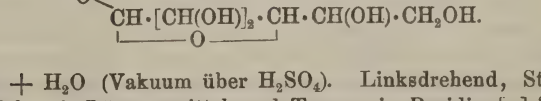
Goro Momose. *Über den Inosit des Gehirns und seine Darstellung.* Nach verchiedenen vergeblichen Verss., den Inosit aus wss. Gehirnextrakten nach den angegebenen Verff. darzustellen, gelangte Vf. zu einem zuverlässigen Verf. auf Grund er Löslichkeit in verd. Aceton. Die h. filtrierten Extrakte werden durch Dest., uletzt durch Erhitzen mit W. von Aceton befreit, die wss. Lsg. wird filtriert, mit b-Acetat und NH_3 gefällt, der Nd., in h. W. aufgeschwemmt, mit H_2S zerlegt, as Pb-freie Filtrat auf eine geringe Menge eingeengt und h. mit A. bis zur beinnenden Krystallisation versetzt. — Das so aus Menschenhirn gewonnene Präparat atte F. 125° und war in jeder Beziehung identisch mit dem aus Rinderhirn und em gewöhnlichen i-Inosit der Pflanzen. (Biochem. Journ. **10**. 120—25. März. [19/1.] ondon. Physiol. Lab. des King's College.) SPIEGEL.

Otto Rosenheim, *Die Galaktoside des Gehirns.* IV. *Die Konstitution von Phrenosin und Kerasin.* (III. Mitteilung vgl. Biochem. Journ. **8**. 121; C. **1914**. II. 95.) Phrenosin, $C_{43}H_{93}O_9N$. Das nach der Pyridinmethode (Biochem. Journ. . 110; C. **1914**. II. 994) gewonnene Prod. ist identisch mit dem nach dem Verf. on THUDICHUM bereiteten und mit den von verschiedenen Forschern als *Pseudoerebrin*, *Cerebrin*, *Cerebron* und *d-Cerebrin* beschriebenen Substanzen. Rechtsrehend, Stärke von $[\alpha]_D$ wesentlich beeinflußt durch Lösungsmittel und Temp., n Pyridin bei 20° = 3,70—3,78°. Bei Hydrolyse in wss. Lsg. entstehen *Phrenoinsäure*, *Sphingosin* und *d-Galaktose*, in CH_4O-Lsg. außerdem *Phrenosinsäureethylester* und kleine Mengen *Dimethylsphingosin*. — *Phrenosinsäure*, $C_{25}H_{53}O_3$, . 105—106°, $[\alpha]_D^{20}$ = +3,86° (in Pyridin). F. wird wesentlich erniedrigt, wenn ie S. längere Zeit im Toluolbad gehalten wird, nach 6 Stdn. bis 88—89°; ob dabei Racemisation oder Lactonbildung o. dgl. eintritt, ist noch nicht festgestellt. — *Sphingosin*, $C_{17}H_{35}O_2N$. *Sulfat*, unl. in A., hygroskopisch, F. 233—235° (Zers.), $[\alpha]_D^{18}$ = −9,47° (in CH_4O + H_2SO_4). — *Dimethylsphingosin*, $C_{19}H_{39}O_2N$. *Sulfat*, . in A. *Chlorhydrat*, glänzende Platten (aus Aceton), F. 133—134°.

Kerasin



Phrenosin



Kerasin, $C_{47}H_{91}O_8N$ + H_2O (Vakuum über H_2SO_4). Linksdrehend, Stärke leichfalls sehr veränderlich mit Lösungsmittel und Temp., in Pyridin $[\alpha]_D^{25}$ =

—3,71 bis —3,78°, in Chlf. +10% Pyridin $[\alpha]_D^{50} = -4{,}58$ bis —5,08. Die Hydrolyse ergibt *Lignocerinsäure*, *Sphingosin* und *d-Galaktose*, in CH_4O daneben anscheinend *Monomethylsphingosin*, $C_{18}H_{37}O_2N$ (*Sulfat*, ll. in A., *Chlorhydrat*, durchscheinende, cholesterinähnliche Krystalle [aus A. + Aceton], F. 141°).

Mit Rücksicht auf die Spaltungsprodd. und darauf, daß die NH_2-Gruppe in den Galaktosiden weder durch N_2O_3, noch durch HBrO als solche erkennbar ist, wird ihnen dio obige Konstitution beigemessen. (Biochem. Journ. **10**. 142—59. März. [23/2.] London. Physiol. Lab. des King's College.) SPIEGEL.

David Burns, *Über den Vorläufer des Kreatins im Muskel des Hühnchens.* MELLANBY (Journ. of Physiol. **36**. 447; C. **1908**. I. 1405) hat gefunden, daß bei der Entw. des Hühnerembryos Kreatin zuerst am 12. Tage als ausziehbarer Bestandteil des Eibioplasmas auftritt. Es wurde nun festgestellt, daß bis zu diesem Tage der Gehalt an *Guanidin* regelmäßig zunimmt, dann eine deutliche Abnahme zeigt, der eine Zeit des Schwankens und schließlich wieder ein geringes, aber beständiges Ansteigen folgt. — Das Guanidin wurde nach Entfettung, Hydrolyse u. Oxydation mittels $Ca(MnO_4)_2$ als *Pikrat* bestimmt, dessen Aussehen u. Mk. im Vergleich mit dem der wichtigsten anderen Pikrate auf einer Tafel dargestellt ist. (Biochem. Journ. **10**. 263—79. Juni [16/5.] 1916. Glasgow. Abt. f. Physiol. der Univ.) SPIEGEL.

Gertrude Dorman Cathcart, *Stickstoffverteilung in den Geweben und einige der Faktoren, die sie beeinflussen.* Nach einer eingehenden Übersicht über den bisherigen Stand der Frage wird über eigene Verss. an Hunden berichtet, bei denen vor und nach intravenöser Zufuhr von *NH_3*, *Harnstoff* oder *Glykokoll* beim selben Tier in Leber, Muskeln und anderen Geweben Trockensubstanz, Gesamt-N, unl. u. l. N, Aminosäure-N, Amido-N und NH_3-N bestimmt wurden. Keiner der Werte wies bei verschiedenen Tieren auch nur annähernd Konstanz oder ein bestimmtes Verhältnis auf; die physiologischen Verschiedenheiten waren so groß, daß der Unterschied nach Ernährung mit Kost von sehr verschiedenem N-Gehalte nicht ins Gewicht fiel. Nach Injektion der oben genannten Substanzen fanden sich diese angehäuft in der Leber und in geringerem Grade im Muskel. Es fand sich kein Zeichen dafür, daß eine von ihnen in Eiweiß umgewandelt wird, wohl aber dafür, daß sie einer Umwandlung, hauptsächlich in der Leber, unterliegen. NH_3 wird in Leber und Muskeln in NH_2-N umgewandelt, Harnstoff in beiden deaminisiert, während Glykokoll diese Umwandlung nur in der Leber erleidet, zum Teil aber in ihr u. im Muskel in NH_2-N übergeht. (Biochem. Journ. **10**. 197—244. Juni [17/4.] 1916. Glasgow. Physiol. Lab. der Univ.) SPIEGEL.

David Henriques de Souza, *Die Beständigkeit der Pankreaslipase.* Glycerinextrakte des Pankreas hatten ihre fett- und eiweißspaltenden Wrkgg. nach mehr als 5jähriger Aufbewahrung behalten. In Verdünnung 1 : 3 behielten sie diese Wrkgg., mit oder ohne Antiseptica, 6 Wochen lang. Da sonach Lipase u. Trypsin erhalten geblieben sind, muß das Glycerin die zerstörende Wrkg. des Trypsins auf die Lipase hindern. (Biochem. Journ. **10**. 108—14. März. [3/2.] London. Physiol. Lab. des King's College.) SPIEGEL.

Annie Homer, *Über die Konzentration antitoxischer Sera.* Für diesen Zweck hat BANZHAF 1913 eine Einfraktionsmethode angegeben. Während früher nach Erhitzen der mit $^1/_8$ W. verd. Fl. während 15 Stdn. oder 7 Stdn. auf 57, bezw. 58° erst mit 30%, dann mit 54% Sättigung von $(NH_4)_2SO_4$ gefällt wurde, und die Ndd. einzeln dialysiert wurden, wird nun die mit $^1/_2$ Volumen W. verd. uno auf 30% mit

$(NH_4)_2SO_4$ gesättigte Fl. innerhalb 2 Stdn. auf 60° erhitzt u. sofort filtriert. Die diesem Verf. nachgerühmten Vorteile werden aber zuweilen dadurch illusorisch, daß das Serum nicht oder erst nach längerem Stehen gut filtriert werden kann infolge Ggw. einer opalescierenden Suspension, wahrscheinlich von Euglobulin. Eingehende Verss. zeigten, daß die Erzielung eines gut filtrierbaren Endproduktes von dem anfänglichen Erhitzen des Serums abhängt. Es wurde bis 61, 63 und selbst 65° erhitzt, dabei nur einige Minuten erhalten und nach Abkühlen auf 40—45° filtriert. Indessen ergeben sich dabei immer noch Unregelmäßigkeiten. Da BANZHAF eine Veränderung der Eiweißkörper bei seiner Art des Erhitzens angenommen hatte, wurde versucht, den richtigen Punkt durch refraktometrische Messung (Eintauchrefraktometer) zu bestimmen. Es ergab sich aber, daß bei den angegebenen Tempp. keine Veränderung stattfindet, die Wrkg. des Erhitzens vielmehr nur darin besteht, die Aggregation des Euglobulins zu hinreichend großen Teilchen herbeizuführen. Die Unsicherheit des Verf.s ließ sich aber dadurch beseitigen, daß der zu erhitzenden Mischung 1,5% NaCl zugefügt wurden. Über dessen Wirkungsart wurde folgendes ermittelt: 1. Bei der angegebenen Art des Erhitzens führt auch der Salzzusatz nicht zu einer Änderung der noch in Lsg. gebliebenen Eiweißkörper, erst bei 67° oder, wenn die Mischung 1 Stde. bei 63° gehalten wurde, machte sich eine erhebliche Änderung in deren Gehalt bemerkbar. — 2. Wird eine Lsg. von Pseudoglobulin u. Antitoxin in gesättigtem Salzwasser auf 61° erhitzt und dabei nur wenige Minuten erhalten, so werden 60% l. Globulin in unl. verwandelt, zugleich aber auch Antitoxineinheiten verloren. — 3. Bei der verlängerten Erhitzung des mit W. verd. und mit 1,5% NaCl versetzten Serums oder Plasmas wird die fällende Kraft der 30%-Sättigung von $(NH_4)_2SO_4$ gesteigert, ebenso aber auch ohne NaCl. Es scheint dies mit einer Denaturierung des gel. Eiweiß zusammenzuhängen, wodurch es leichter fällbar wird, nicht, wie BANZHAF annahm, mit einer Umwandlung von Pseudoglobulin in Euglobin. — Möglicherweise beeinflußt der Zusatz von NaCl die Filtration durch Änderung der H-Ionenkonzentration. (Biochem. Journ. **10**. 280 bis 307. Juni. [22/5.] 1916. Elstree. LISTER-Inst.) SPIEGEL.

George Stanley Walpole, *Bemerkungen über Kollodiummembranen zur Ultrafiltration und Druckdialyse.* Vf. behandelt die Möglichkeiten, die zur Ultrafiltration und Druckdialyse benutzten Kollodiummembranfilter zu „standardisieren", d. h. unter immer wieder reproduzierbaren Bedingungen Filter bestimmter u. bekannter Permeabilität zu erhalten. Die in der üblichen Weise hergestellten, mit Hilfe von Reagensröhrchen geformten Schläuche leiden an Ungleichmäßigkeit, und die Schwierigkeit, sie in gleicher Weise herzustellen, macht sie für exaktes Arbeiten ungeeignet. Ihr kreisförmiger Querschnitt ist insofern ungünstig, als die wirksame Filmoberfläche im Verhältnis der zu bearbeitenden Fl. nur groß ist bei engen Röhren. Auch findet der anwendbare Druck, außer bei armierten Schläuchen, seine Grenze an der Widerstandsfähigkeit der ungestützten Membran. Flache Membranen dagegen, die durch Ausgießen von alkoh.-äth. Lsgg. von Kollodium auf horizontalen Glasplatten und darauffolgendes Eintauchen der durch Verdampfung von A. u. Ä. mehr oder minder befreiten Films in W. dargestellt sind, lassen sich bei Einhalten gewisser Vorsichtsmaßregeln mit bemerkenswerter Gleichmäßigkeit herstellen. Bei Beobachtung konstanter Bedingungen sind diese Membranen zum Zwecke der Reproduzierbarkeit und Festlegung ihrer Eigenschaften ausreichend beschrieben durch Angabe der Art der Nitrocellulose, deren Gewicht pro qcm und ihrer „Feuchtigkeit", d. h. dem Gewichtsverlust bei Trocknung zur Konstanz. Derart hergestellte Films, die auf den qcm 8 mg Nitrocellulose enthalten, u. deren feuchtes Gewicht 40 mg pro qcm ist, halten alle versuchten Antigene quantitativ zurück. (Vgl. nachf. Ref.) Ihre Permeabilität für Salze, W. u. einfachere Moleküle

ist groß u. sie filtrieren schnell. Es liegt nahe, daß bei diesen Ultrafiltern, mehr als bei den sonst üblichen, die Kanäle, die durch die Gelstruktur der Membran von der einen Seite zur anderen führen, von einer gewissen Gleichförmigkeit des Kalibers sind. Keiner ist breit genug, um ein Antigen passieren zu lassen, aber die Struktur ist sehr porös, und bei der großen Zahl der Kanäle erfolgt die Ultrafiltration schnell. Es werden die zur Herstellung dieser Films nötigen App. beschrieben. (Biochem. Journ. **9**. 284—97. Juni. 19/5. [21/5.] Wellcome Physiological Research. Lab. Herne Hill. London. S. E.) FRANCK.

Alexander Thomas Glenny und **George Stanley Walpole**, *Nachweis und Konzentrierung von Antigen durch Ultrafiltration, Druckdialyse und s. v. mit spezieller Beziehung auf Diphtherie und Tetanustoxine.* (Vgl. vorst. Ref.) In den beschriebenen Versuchen wurde die Permeabilität von Kollodiummembranen bestimmter Herstellungsweise gegenüber verschiedenen Antigenen untersucht. Die Tatsache, daß keins der untersuchten Antigene die Membran passierte, legt den Gebrauch dieser Membranen zur ersten Aufklärung über die Spezifizität oder sonstige Eigenschaften des toxischen Elements einer Kultur nahe. Die Diagnose u. nachfolgende Konzentrierung eines Antigens einer tödlichen Epidemie beim Eichhörnchen wurde so erreicht, und auch die Untersuchung über die Giftigkeit von Filtraten von malignen Ödemen führte zu Resultaten. Mallein und Tuberkulin wurden von Glycerin und N-haltiger Substanz auf diese Weise befreit. Eine vollständige Methode zur Konzentrierung u. Reinigung des Diphtherietoxins, die mit einer Ausbeute von 70 bis 80% den N-Gehalt über 50-mal herabsetzte, wurde ausgearbeitet. Sie erfolgt unter Druckdialyse, Ansäuerung, Zentrifugierung u. Wiederauflösung des geringen Nd. in einer Spur Alkali. Toxine von niedrigem Werte lassen sich zu hohem Titer konzentrieren. Durch Ultrafiltration und darauffolgende Druckdialyse wird eine Konzentrierung des Tetanintoxins erreicht, die vor allem die schädlichen Begleitprodukte des Antigens, die vom Abbau der Bouillon herrühren, entfernt. Die Membranen sind undurchlässig für Enzyme, doch lassen sie das Sekretin, das aktive Prinzip der Schleimdrüse, das Co-Enzym der Zymase u. den giftigen Bestandteil von WITTEs Pepton durch. (Biochem. Journ. **9**. 298—308. Juni. 19/5. [21/5.] Wellcome Physiological Research Lab. Herne Hill. London S. E.) FRANCK.

William Brown, *Vorläufige Bemerkung über die Darstellung von Kollodiumdialysatoren von abgestufter Durchlässigkeit.* Gegenüber den Angaben von WALPOLE (vgl. vorvorst. Ref) weist Vf. darauf hin, daß er durch Behandlung von Kollodiummembranen mit Alkohol-Wassergemischen (vgl. S. 1102) Dialysatoren verschiedener Permeabilität erhalten hat. (Biochem. Journ. **9**. 320. Sept. 1915. [6/7.] Imperial College of Science and Technology. London.) FRANCK.

Seizaburo Okada, *Über die optimale Reaktion für Pepsin.* In Lsgg. von gleicher Konzentration an NaCl (0,16-n.) wurde nach Einwirkungsdauer von 1 bis 4 Stdn. die beste Wrkg. bei $[H^{\cdot}] = 4 \times 10^{-2}$ gefunden bei geringen Unterschieden in dem Bereiche von $[H^{\cdot}] = 5{,}8 \times 10^{-2}$ bis $1{,}7 \times 10^{-2}$. (Biochem. Journ. **10**. 126—29. März. [19/1.] London. Inst. f. Physiol. des University College.) SPIEGEL.

Seizaburo Okada, *Über die optimalen Bedingungen für die eiweißspaltende Wirkung der Takadiastase.* Da in der Wrkg. auf Eiweiß Takadiastase dem Trypsin ähnelt, wurde zur Best. der Wrkg. das von MICHAELIS u. DAVIDSOHN (Biochem. Ztschr. **36**. 280; C. **1911**. II. 1832) zum Studium des Trypsins benutzte Verf. mit geringen Veränderungen verwendet, insbesondere ein Regulatorgemisch (meist Phosphat- oder Acetatmischungen) in solcher Menge zugefügt, daß der Einfluß der

Verdauungsprodd. auf die Rk. neutralisiert wurde. Dabei ergab sich als Optimum der Rk. $[H^{\cdot}] = 8{,}5 \times 10^{-6}$, also bessere Wrkg. bei schwach saurer als bei neutraler oder schwach alkal. Rk. Die Wirksamkeit der eiweißspaltendem Enzyme wird durch S. bei einer Konzentration, die die im Magen von Mensch und Tieren gewöhnlich herrschende nicht wesentlich überschreitet, noch nicht geschädigt, kann sich vielmehr bei folgender Neutralisation der Mischung wieder entfalten. Neutralsalz bis zu $^1/_{10}$-n. NaCl beeinflußt die Wrkg. nicht, Blutserum nur in geringem Grade; da das letzte Trypsin stark hemmt, dürfte die in den Verss. zutage getretene Wrkg. wesentlich die eines Erepsins sein. (Biochem. Journ. **10**. 130—36. März. [19/1.] London. Inst. f. Physiol. d. University College.) SPIEGEL.

William John Young, *Die Bindung von Salvarsan und Neosalvarsan durch das Blut nach intravenöser Einführung.* In Verss. an Ziegen wurde gefunden, daß die beiden Substanzen im Blutstrom in nicht dialysierbarer und durch Tannin fällbarer Form gebunden werden, wie BREINL u. NIERENSTEIN (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. **1**. 620; C. **1909**. I. 1177) für Atoxyl und dessen Derivate mit freier NH_2-Gruppe festgestellt haben. Diese Verbb. fanden sich im Blute noch lange, nachdem alles freie Salvarsan, bezw. Neosalvarsan ausgeschieden war, und zwar im Plasma und in den roten Blutkörpern, nicht aber im Fibrin. (Biochem. Journ. **9**. 479—84. Dez. [27/10.] 1915. Townsville. Austral. Inst. f. Tropenmedizin.) SPIEGEL.

Goro Momose, *Die Wirkung der Einführung von Harnstoff, Natriumlactat und Natriumdicarbonat auf die Reaktion des Blutes und die Zusammensetzung der Alveolarluft beim Menschen.* Es ergab sich, daß nach Einführung der genannten Substanzen per os das Blut stärker alkal. Rk., gemessen an der %ig. Sättigung mit O_2 in Berührung mit einem Gasgemisch von 17 mm O_2-Druck nach dem Verf. von KATO (Journ. of Physiol. **50**. 37; C. **1916**. I. 125) besitzt. Der danach erwartete Einfluß auf die Alveolarluft besteht aber jedenfalls nur in geringem Grade. (Biochem. Journ. **9**. 485—91. Dez. [29/10.] 1915. Cambridge. Phys. Lab.) SPIEGEL.

Nobuyoshi Umeda, *Der Einfluß von Fett und Kohlenhydrat auf die Ausscheidung endogener Purine im Harn von Hund und Mensch.* Die Angabe von GRAHAM u. POULTON, daß mit fettreicher Kost niedrige, mit kohlenhydratreicher Kost höhere Purinausscheidung einhergeht, wird beim Menschen (Selbstversuche) bestätigt für die Ausscheidung von Harnsäure, beim Hunde für die von Allantoin. Dabei wurde auch die eiweißsparende Wrkg. von Kohlenhydrat im Vergleich zu Fett bestätigt. Es ergaben sich gewisse Anzeichen für synthetische B. von Harnsäure, bezw. Allantoin bei kohlenhydratreicher Kost. Im menschlichen Harn war die Harnsäure nach Einführung von Glycerin, das auch als Eiweißsparer den Kohlenhydraten analog zu wirken scheint, vermehrt, im Hundeharn das Allantoin nach Na-Lactat. Na-Dicarbonat vermehrt die endogene Harnsäureausscheidung. (Biochem. Journ. **9**. 421—38. Dez. [17/9.] 1915. Glasgow. Physiol. Lab. der Univ.) SPIEGEL.

William Caldwell und **Harold Rex Septimus Clotworthy**, *Das Schicksal des anorganischen Stickstoffs im Stoffwechsel des Hundes.* Hunden, die längere Zeit bei gleichbleibender Kost gehalten waren, wurden Zulagen von N in Form von NH_4-Salzen zugeführt. Es ergab sich keine Retention dieses Extra-N, dagegen eine Veränderung der Ausscheidungsformen, abhängig von der Art der verwendeten Salze, und zwar anscheinend von den Ionen, in die sie dissoziieren. Bei Salzen schwacher SS., z. B. Acetat, erfolgt die Ausscheidung des Extra-N als Harnstoff, bei solchen starker SS., wie Chlorid u. Phosphat, auch als NH_3. Vf. erklärt dies

so, daß der Körper es nicht nötig hat, sich gegen die schwachen SS. durch B. von NH_3 zu schützen, während er den starken gegenüber dazu gezwungen ist. — Wird NH_4-Salz nicht mit der Nahrung zugeführt, sondern injiziert, so wird die Menge des ausgeschiedenen Harnstoffs stark vermehrt, die des im Kot ausgeschiedenen N erheblich verringert. (Biochem. Journ. **10**. 14—25. März 1916. [11/12. 1915].) SPIEGEL.

Kwanji Tsuji, *Der Einfluß von Kohlenhydrat und Fett auf den Eiweißstoffwechsel mit besonderer Rücksicht auf die Ausscheidung von Schwefel.* An einer Hündin wurden Verss. in der Weise angestellt, daß zu feststehenden Kostsätzen einerseits von kohlenhydratreicher, andererseits von fettreicher Kost überschüssiges Eiweiß in Form von 1. Caseinogen, 2. Eiereiweiß, 3. Gelatine zugefügt wurde. In allen Verss. wurde von dem überschüssigen N mehr bei Kohlenhydrat- als bei Fettkost zurückgehalten, in zwei Reihen gilt dasselbe für den S, nur bei 1. wurde bei Kohlenhydrat etwas mehr S ausgeschieden. Die Höhe der Mehrausscheidung von N und S wechselte mit der Art der Eiweißsubstanzen. Von dem Extra-S war der größere Teil in Form anorganischer Sulfate. Die Verteilung des gesamten ausgeschiedenen N ist bei Kohlenhydrat- und Fettkost sehr ähnlich, anorganische Sulfate und Neutral-S in fast gleicher Menge. Jedenfalls ergab sich kein Hinweis, daß das von dem Überschuß zurückgehaltene Eiweiß arm an S ist. (Biochem. Journ. **9**. 439—48. Dez. [20/10.] 1915. Glasgow. Phys. Lab. d. Univ.) SPIEGEL.

Nobuyoshi Umeda, *Der Einfluß der Kostart auf die Zurückhaltung von Eiweiß.* Die Ergebnisse von TSUJI (vgl. vorst. Ref.) wurden in ausgedehnteren Verss. bzgl. des N bestätigt. Der in Form von Caseinogen gegebene N war wirksamer als der in Gelatine; Zusatz von Fleischextrakt zu dieser war nicht imstande, den Betrag des zurückgehaltenen N zu steigern. (Biochem. Journ. **10**. 245—53. Juni. [21/4.] 1916. Physiol. Lab. des London Hospital Medical College.) SPIEGEL.

Jack Cecil Drummond, *Beobachtungen über das Wachstum junger Hühner unter Laboratoriumsbedingungen.* Mit Rücksicht auf Verss. mit jungen Hühnern bei verschiedenartiger Ernährung (vgl. z. B. FUNK und MACALLUM, Ztschr. f. physiol. Ch. **92**. 13; C. **1914**. II. 722) ist die Feststellung von Wichtigkeit, daß junge Hühner unter Laboratoriumsbedingungen auch bei völlig n. Ernährung sich meist schlecht entwickeln, nicht wachsen und schwächlich bleiben. Für die folgende Entw. scheint hauptsächlich das Alter maßgebend, in dem die Tiere den künstlichen Bedingungen unterworfen werden. (Biochem. Journ. **10**. 77—88. Mit 1 Taf. März 1916. [24/12. 1915.] London. Biochem. Lab. des Cancer Hospital Research Inst.) SPIEGEL.

Jack Cecil Drummond, *Das Wachstum von Ratten bei künstlichen Kostsätzen, die Lactose enthalten.* In Bestätigung anderweiter Befunde wurde festgestellt, daß junge Ratten sich bei Ernährung mit Gemischen verschiedener Substanzen, auch wenn diese sämtlich mit A. ausgezogen waren, und „proteinfreier Miich" gut entwickelten, nicht aber, wenn auch die „proteinfreie Milch" zuvor mit A. ausgezogen war. Lactose, an Stelle von Milch an sich unzureichenden fettfreien Nährmischungen zugesetzt, verbesserte die Wachstumsbedingungen. Je öfter sie aber durch Fällung der wss. Lsg. mit A. gereinigt wurde, um so mehr verlor sie diese Wrkg. Das Handelsproduks muß also wirksame Mengen eines das Wachstum fördernden Bestandteils enthalten, der in A. l. u. gegen Erhitzen auf 100° beständig ist. (Biochem. Journ. **10**. 89—102. März 1916. [24/12. 1915.] London. Biochem. Lab. des Cancer Hospital Research Inst.) SPIEGEL.

Herbert Onslow, *Über die Entwicklung der schwarzen Zeichnungen auf den Flügeln von Pieris Brassicae.* Die Zeichnungen des Kohlweißlings sind in der Puppe wenige Tage vor dem Ausschlüpfen gelblich innerhalb des weißen, nach HOPKINS aus Harnsäure bestehenden Pigments, beginnen dann schnell sich zu schwärzen (in dieser Zeit löst sich die Chitinhülle ab) und werden unmittelbar vor dem Ausschlüpfen tiefschwarz. Die Unters. in dem Stadium vor der Schwärzung ergab die Ggw. einer Tyrosinase in der Hämolymphe, diese enthält auch Chromogen, das aber in den Zeichnungen stärker konzentriert ist. Es wird durch die Tyrosinase der eigenen Lymphe geschwärzt, nicht aber durch die aus der Haut junger schwarzer Kaninchen (Proc. Royal Soc. London **89**. Serie B. 36; C. **1915**. I. 961) hergestellte. (Biochem. Journ. **10**. 26—30. März 1916. [16/12. 1915.].)
SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

R. Kobert, *Kleinere Mitteilungen. Über den Knollenblätterschwamm (Amanita phalloides).* Bericht über Erkrankungen und Todesfälle nach dem Genuß dieses Pilzes und über die Ursachen seiner Giftigkeit, sowie Vorschläge zur Behandlung, bezw. zur Immunisierung gegen das Pilzgift *Phallin.— Über rumänische Kleie.* Nachweis, daß die rumänische Kleie zu Unrecht verdächtigt wird, den Ausbruch von Rotlauf bei Schweinen in Deutschland veranlaßt zu haben. Es ließ sich darin ein Agglutinin nachweisen, welches aber keinesfalls das giftige Ricin sein konnte, sondern wohl ein ungiftiges Phasin war. Verunreinigung der Kleie, z. B. durch Wickenbeimischung, kann leicht vorkommen. Ferner wurden zwei hämolytisch wirkende *Saponine*, ein saures u. ein neutrales, nachgewiesen, sowie mikroskopisch Kornradenschalenstückchen und Kornradensamenbestandteile. Das Gemisch der beiden giftigen Saponine sitzt im Embryo, welcher um einen giftfreien Mehlkern herumliegt. Das bisweilen in der Kleie enthaltene ungiftige Agglutinin beruht vielleicht auf Beimischung einer Wicke. (Chem.-Ztg. **40**. 901—3. 25/10. Inst. für Pharmakol. u. physiol. Chemie. Rostock.)
BLOCH.

J. Rühle, *Liebesgaben im Handel mit Nahrungs- und Genußmitteln. II.* (I. vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **28**. 449; C. **1916**. I. 171.) Zusammenfassende Besprechung weiterer Erscheinungen auf diesem Gebiete und der Bekanntmachungen des Reichskanzlers über die äußere Kennzeichnung und gegen irreführende Bezeichnung von Nahrungs- und Genußmitteln. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 369—72. 17/10. [11/9]. Cottbus.)
RÜHLE.

R. Roth, *Metallische Beimengungen in Nahrungsmitteln.* Der Vf. bespricht die Möglichkeiten, unter denen geringe Mengen von Metallen, wie Kupfer, Zink und Blei, in die Nahrungsmittel gelangen, und die Wrkgg. derselben auf den menschlichen Organismus. (Umschau **1916**. 366—68. 6/5.)
PFLÜCKE.

Kriegsausschuß für Öle und Fette, *Neue Ölquellen.* Im Anschlusse an die gleichnamige Veröffentlichung von N. und H. (S. 1056) wird bemerkt, daß in sehr guten Samen von Tilia tomentosa 12,36 und von Tilia parvifolia 20,36% Öl festgestellt werden konnte, im Durchschnitte wurde in den nichtgeschälten lufttrockenen Lindenfrüchten dieselbe Menge Öl (9,4%) wie von N. und H. (l. c.) gefunden. Das geringfügige Ergebnis von nur etwa 2,5% Öl, das die vorjährige Ernte an Lindensamen ergab, ist nicht auf die Gewinnung durch Pressen, sondern auf den unverhältnismäßig großen Prozentsatz an tauben und unreifen Früchten zurückzuführen. Die Roßkastanien fanden im Jahre 1915 nur zu Futterzwecken

Verwendung, 1916 werden sie zuvor entölt werden. Das Öl gibt zu etwa 80% ein gutes Speiseöl, das in seiner Zus. dem Rüböl gleichwertig zu erachten ist. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 363. 3/10.) RÜHLE.

Arthur W. Knapp, *Rosafärbung auf der Oberfläche von Fetten.* Es fand sich, daß nur künstlich gefärbte Fette diese Rosafärbung zeigten, die auf die Einw. der in der Laboratoriumsluft vorhandenen Säuredämpfe auf die Butterfarbe, die ein Azofarbstoff, meist wohl Dimethylaminoazobenzol ist, zurückgeführt werden konnte. In Margarineproben wurde diese Roafärbung häufiger als in Butterproben festgestellt. (Chem. News **114**. 73. 18/8.) RÜHLE.

M. Klostermann und **K. Scholta**, *Über Verwendung von Mineralöl an Stelle von Bratfett.* Brathering in Büchsen war mit einem Öl gebraten worden, das *Mineralöl* enthielt, u. zwar kamen in einem Falle auf 112 g Fisch etwa 9,3 g Mineralöl. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 353—54. 15/10. [30/7.] Halle a. S. Chem. Unters.-Amt am Hyg. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

W. I. Baragiola und **Ch. Godet**, *Alte Weine.* (Vgl. Vff., Zeitschr. f. Weinbau u. Weinbehandlung **2**, 379; C. **1916**. I. 483.) Es werden die Ergebnisse der chemischen und physikalisch-chemischen Unters. fünf alter Weine (1781er Schloß Eigenthal, 1865er Markgräfler, 1753er Sparrenberger, 1834er Meiler und 1834er Neuenburger, sowie eines 1915er Bieler von einem in dem Stadtbezirk Biel gelegenen, jetzt aufgegebenen Weinberge). Es ist nicht möglich, die Ergebnisse, die nur in ihrer Gesamtheit ein Bild der Zus. der Weine geben, im Referat erschöpfend wiederzugeben, es wird deshalb auf die Originale verwiesen. (Schweizerische Weinzeitung **22**. Nr. 4 u. 5; **24**. 273. 303. 323. 373 u. 183. Sepp. von BARAGIOLA 15/10. 1916. 3, 3, 4, 4, 4 u. 4 S.) RÜHLE.

W. I. Baragiola, *Die Säure der Obstweine.* Vf. weist zunächst darauf hin, daß es nicht angeht, Beobachtungen an Traubenwein, dessen Chemie schon recht genau ergründet ist, und Schlüsse daraus ohne weiteres auf Obstwein zu übertragen. Für den fertig vergorenen Obstwein mag ein ziemlich weitgehender Vergleich mit Traubenwein nach mancher Richtung statthaft sein, dagegen sind frischer Kernobstsaft oder Mostbrei von Äpfeln und Birnen in ihrem chemischen Verhalten grundverschieden von Traubensaft oder Traubenmaische, u. es ist nicht angängig, die Grundsätze für die Bereitung und Behandlung von Traubenweinen ohne weiteres auf Obstweine, zu übertragen. Vf. erörtert deshalb für die Bedürfnisse der Praktiker und Mostbauern überhaupt die Chemie des Obstes, insbesondere die SS. des Obstweines und zeigt, wie man diese nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse davon im fertigen Obstweine zu fassen und zu bewerten vermag. Die S. der Äpfel und Birnen besteht zum allergrößten Teile aus Äpfelsäure, daneben noch etwas Citronensäure und Gerbsäure, die aber als sauerwirkender Stoff fast nicht in Betracht kommt; im Obstweine findet sich außerdem noch die starke aldehydschweflige Säure, Milchsäure, Bernsteinsäure und Essigsäure. Den Bindungszustand der organischen SS. eines Äpfelweines zeigt Vf. an der umstehenden Zusammenstellung.

Vf. glaubt deshalb, folgern zu dürfen, daß bei den Obstweinen der saure Geschmack, also die Art der geschmacklichen S. in weit höherem Maße von den einzelnen organischen SS. beeinflußt werden muß, als beim Traubenweine, wo die starke Weinsäure immer den Hauptausschlag geben wird. Ganz besonders gilt dies für frische, nicht abgebaute Obstweine. Nach dem Abbau überwiegt in den Obstweinen die Milchsäure derart, daß fast nur noch sie allein für die geschmackliche

Säuren ccm n. im Liter	Gesamte	Gebundene oder halbgebundene	Freie	Von der gesamten Säure sind frei %
		nicht titrierbar	titrierbar	
ldehydschweflige Säure . .	0,5	0,50	—	—	0
pfelsäure	20,7	6,98	6,98	6,74	33
ilchsäure	69,3	29,01	—	40,29	58
ernsteinsäure	7,6	0,99	0,99	5,62	74
ssigsäure	7,1	0,61	—	6,49	91
erbsäure	2,4	0,11	—	2,29	95
esamte organische Säuren .	107,6	38,20	7,97	61,43	57
			69,40		

rt der S. maßgebend ist. (Landw. Jahrb. der Schweiz **1916**; Sep. v. Vf. 15/10. 7/6.] Wädenswil. 14 Seiten.) RÜHLE.

W. I. Baragiola und **O. Schuppli**, *Der Gehalt an Weinsäure in unseren Traubenmosten und Jungweinen.* Um die Entsäuerung mit $CaCO_3$ sachgemäß vornehmen zu können, muß man den Gehalt des zu entsäuernden Mostes oder Weines an eigentlicher Weinsäure kennen. Vff. haben deshalb die ihnen zur Unters. auf Mostgewicht und Gesamtsäure zugegangenen Traubenmoste auch auf ihren Gehalt an Weinsäure untersucht. Die dabei erhaltenen Werte werden gegeben und im Hinblick auf den angestrebten Zweck erörtert. Im allgemeinen ergibt sich, daß die Traubenmoste und Jungweine der Schweiz, soweit sie übermäßig sauer sind, vorzüglich zur Entsäuerung mit $CaCO_3$ geeignet sind. (Landw. Jahrb. d. Schweiz **1916**; Sep. von BARAGIOLA 15/10. [17/6.] Wädenswil. 25 Seiten.) RÜHLE.

Erich Müller, *Die Verwendung von Kartoffelwalzmehl als Zusatz zur Säuglingsnahrung.* Als Ersatz für Mondamin und andere Maispräparate hat sich Kartoffelwalzmehl — ein Prod., welches hergestellt wird, indem gedämpfte Kartoffeln auf rotierenden, heißen Walzen getrocknet und schließlich gemahlen werden — in der Säuglingsernährung gut bewährt. Im Gegensatz zu Kartoffelmehl enthält das Kartoffelwalzmehl die für die Ernährung wichtigen Mineralstoffe der Kartoffel in fast unveränderter Menge. Den alten Kindermehlen ist es mindestens gleichwertig. Berl. klin. Wchschr. **53**. 1172—73. 23/10. Aus d. Großen-Friedrichswaisenhaus d. Stadt Berlin in Rummelsburg.) BORINSKI.

K. B. Lehmann, *Über die gesundheitliche Bedeutung der Hydrinsäure (Benzoesäure und m-Kresotinsäure).* Vf. untersuchte, ob ein Zusatz von „*Hydrinsäure*" (ein chemisch gleicher Teile *Benzoesäure* und *m-Kresotinsäure*) *Marmelade* gesundheitsschädlich macht. Die Unters. ergab, daß bei Anwendung von 0,2—0,25% Hydrinsäure enthaltender Marmelade Gesundheitsstörungen nicht zu befürchten sind. Chem.-Ztg. **40**. 725. 26/8. Hygien. Inst. Univ. Würzburg.) SCHÖNFELD.

Medizinische Chemie.

Kwanji Tsuji, *Die Ausscheidung von Kreatin bei Glucosurie.* Bei einer Hündin wurden vor und nach Injektion von Adrenalin, bezw. Ätheranästhesie im Harn Gesamt-N, Harnstoff, NH_3, Kreatinin, Kreatin, Zucker und Acetonkörper bestimmt. Nach beiden Arten der Behandlung trat Glucosurie und in deren Begleit-

tung Kreatinurie, ferner vermehrte Ausscheidung von N ein. Das Verhältnis der Acetonkörper zum Kreatin ist so gering, daß von nur „scheinbarer" Kreatinurie, verursacht durch Fehler in der Best. infolge des Auftretens von Acetessigsäure, nicht die Rede sein kann. (Biochem. Journ. **9**. 449—55. Dezbr. [20/10.] 1915. Glasgow. Physiol. Lab. d. Univ.) SPIEGEL.

Robert Milne Lang, *Acidose und einige der Faktoren, die sie beeinflussen.* In Selbstversuchen wurde zunächst festgestellt, daß die Menge der von einem n. Menschen bei gewöhnlicher Kost im Harn ausgeschiedenen Acetonkörper (10—30 mg in 24 Stdn., wie in Übereinstimmung mit vorliegenden Angaben gefunden wurde) bei gleichmäßiger Kost praktisch gleich bleibt u. bei wechselnder hauptsächlich durch höheren Eiweißgehalt gesteigert wird, falls Kohlenhydrate zur Genüge vorhanden sind, während Fettzulage in diesem Falle eher eine Verminderung bewirkt. Von Stunde zu Stunde besteht keine völlige Gleichmäßigkeit, doch ließen sich keine Regelmäßigkeiten bzgl. bestimmter Tageszeiten feststellen. Beim hungernden Organismus vermindert Zufuhr ganz kleiner Mengen von Kohlenhydrat die Acidose, u. ähnlich wirken auch Eiweiß und Glycerin, während Fett im Gegenteil eine Steigerung hervorruft, und A. ohne Einfluß ist. Die Einschränkung der Acidose durch so kleine Kohlenhydratmengen ist bemerkenswert, da zu ihrer Verhütung verhältnismäßig große erforderlich sind. Was die Ausscheidung während des Fastens selbst anlangt, so ist deren Betrag während der ersten Tage von dem ursprünglichen Vorrat an Kohlenhydraten abhängig. Die Acetonkörper erscheinen in anormalen Mengen, sobald das Verhältnis von verbranntem Fett zum Kohlenhydrat größer als 2 : 1 wird, und vermindern sich sofort wieder bei Herabsetzung dieses Verhältnisses. Die Unterss. bestätigen somit die Angaben, daß bei übermäßiger Ausscheidung von Acetonkörpern diese hauptsächlich dem Fett entstammen. Einige Beobachtungen weisen darauf hin, daß Fett im Körper in Kohlenhydrate verwandelt werden kann.

Methodisches. Der Gesamtacetongehalt des Harns wurde nach dem Verf. von SHAFFER (Journ. of Biol. Chem. **5**. 211; C. **1908**. II. 1896) bestimmt. Es hatten sich aber schon bei Verss. von KENNAWAY (Biochem. Journ. **8**. 230; C. **1915**. I. 507) Zweifel ergeben, ob das bei Dest. mit H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ gefundene Aceton wirklich ganz der β-Oxybuttersäure entstamme, und Vorversuche zeigten, daß Schwankungen durch die Menge des zur Vorbehandlung des Harnes verwendeten Bleiessigs bedingt werden, und daß basisches Bleiacetat selbst beim Erhitzen für sich, in Lsg. + NH_3, sowie mit H_2SO_4 kleine Mengen Aceton liefert. Deshalb wurden bei den eigentlichen Verss. bestimmte Mengen Bleiessig (10—40 ccm bei n. Harn, je nach dessen Menge) benutzt und von der nach der Dest. verbrauchten J-Menge die diesen Mengen entsprechende, durch Kontrollversuche ermittelte, abgezogen. (Biochem. Journ. **9**. 456—78. Dezbr. [20/10.] 1915. Glasgow. Physiol. Lab. d. Univ.) SPIEGEL.

A. E. Taylor und **C. W. Miller**, *Studien über Bence-Jones-Proteinurie.* Vff. hatten Gelegenheit, einen Fall zu studieren, bei dem täglich im Urin 23—30 g eines Eiweißkörpers ausgeschieden werden, der durch sein Verhalten beim Erhitzen des Harnes — zunächst Fällung, dann Wiederauflösen bei weiterem Erhitzen — mit dem von BENCE JONES zuerst beschriebenen Eiweißkörper übereinstimmt. Die Darst., das Verhalten gegen Salze und SS., werden eingehend beschrieben.

Durch subcutane Injektion des Eiweißkörpers, weniger gut durch den proteinhaltigen Urin selbst, werden Meerschweinchen sensibilisiert und zeigen bei der wiederholten Injektion typische Anaphylaxie. Eine direkte Toxicität war nicht festzustellen. Das Protein, das im Blute ohne Anzeichen irgend einer Schutzfermentbildung zir-

ıliert, wird im Reagensglase von Pepsin und Trypsin kräftig verdaut. (Journ. of iol. Chem. 25. 281—90. Juni. [11/4.] Philadelphia. Dep. of Physiol. Chem., Univ. Pennsylvauia.) RIESSER.

J. Gwerder und **J. H. Benzler**, *Albuminurie bei künstlichem Pneumothorax.* s wurde beobachtet, daß bei Pneumothoraxpatienten nach mit erheblichen Komressionssteigerungen vorgenommenen Stickstoffnachfüllungen in vielen Fällen im rin Eiweiß auftrat. Eine Erklärung für das Zustandekommen der Albuminurie ann nicht gegeben werden. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 1318—19. 26/10. Sanarium Arosa.) BORINSKI.

E. Grandjean-Hirter, *Über Neurosen und Psychosen toxi-digestiven Ursprungs.* achdem in einer früheren Veröffentlichung (vgl. E. GRANDJEAN-HIRTER, Die europonosen toxi-renalen Ursprungs 1912) die Neuroponosen toxi-renalen Urrungs nosologisch charakterisiert worden sind, wird in der vorliegenden Arbeit er Alterierungen des Nervensystems berichtet, welche mit dem atypischen Aufeten digestiver Spaltungs- und Gärungsprodd. in den Verdauungsorganen verinden sind. So gelangen bei der Hauptgruppe dieser Psychoneurosen im Anhluß an Darmerkrankungen verschiedene Spaltprodd. der Proteine im oberen armtraktus zu gesteigerter Produktion oder Resorption infolge erhöhter Fäulnisozesse durch den Bacillus putrificus. Es entsteht aus dem Lecithin das Triethylamin u. Neurin; ferner entstehen verschiedene Derivate der durch Trypsin is den Eiweißkörpern abgebauten Aminosäuren, wie Putrescin, Kadaverin, cyclisch-omatische Verbb. wie Phenol, p-Kresol; ferner H_2S, Methylmercaptan, Indol, katol etc. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 1316—18. 26/10. Kuranstalt Interlaken.) BORINSKI.

J. Bamberger, *Beitrag zur Behandlung der Meningitis epidemica.* Durch intranöse Milchsäureeinspritzungen (1 ccm einer 1%ig. Lsg.) wurden bei Meningitis idemica in zahlreichen Fällen gute Erfolge erzielt. Nachteilige Wrkgg. wurden e beobachtet. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1501—2. 17/10. Zweibrücken. Reservezarett I.) BORINSKI.

Sommer, *Klinischer Beitrag zur Lokalbehandlung der Diphtherie mit Eucupin.* Vgl. SCHÄFFER, S. 753.) Basisches Eucupin wurde mit anscheinend gutem Erfolg ir Behandlung von 44 Fällen schwerster Nasen- und Rachendiphtherie verwandt. ie Anwendung erfolgte in 5%ig. Lsg. in absol. A., die teils aufgepinselt, teils ufgesprayt wurde. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 1171. 23/10. Innere Abt. d. Krankenauses Magdeburg-Sudenburg.) BORINSKI.

Evers, *Zur Tuberkulosebehandlung.* Mitteilung therapeutischer Versuche mit astinchinolinphosphatinjektionen bei menschlicher Tuberkulose. Das Nastin (Neualfett der Streptothrix leproides) soll als Antigen wirken und den Körper zur B. nes Fermentes anregen, das geeignet ist, die Wachshülle des Tuberkelbacillus ufzulösen. Es wurde intravenös in Form einer 1%igen Kaliseifenlösung angeendet. Die Abtötung des freigelegten Bacillus soll dann durch das Chinolinosphat erfolgen. Das Präparat besitzt stark baktericide Eigenschaften, während nur in sehr geringem Grade organotrop wirkt. Über die mit dieser Therapie zielten günstigen Erfolge wird kurz berichtet. (Berl. klin. Wchschr. **53**. 1171 bis 72. 23/10.) BORINSKI.

Isidor Greenwald, *Einige Beobachtungen über die Tetanie parathyreoidektomierter Hunde.* Vf. hatte früher (Amer. Journ. Physiol. **28**. 103; C. **1911**. II. 1047) ge-

funden, daß bei parathyreoidektomierten Hunden der P-Gehalt des Blutes stark erhöht ist. In der Annahme, daß die P-haltige Substanz die Ursache der Tetanie nach jener Operation sein könne, wurde untersucht, ob es sich um die Inosinsäure handle, nachdem die Ggw. von selbst sehr hohen Phosphatdosen sich als unschädlich erwiesen hatte. Es ließ sich aber weder Inosinsäure im Blut solcher Tiere nachweisen, noch ergab die Injektion dieser S. ins Blut irgendwelche pathologischen Symptome. Es kann also auch jene Annahme nicht zutreffen. (Journ. of Biol. Chem. **25**. 223—26. Juni. [7/4.] New York. HARRIMAN Research Lab., ROOSEVELT Hospital.) RIESSER.

Al. Piotrowski, *Über Hydantoine als Hypnotica.* Die Hydantoine leiten sich von den Uraminosäuren, $R_2 > C(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot COOH$, den Anhydriden der α-Aminosäuren ab. Das Phenyläthylhydantoin und sein Na-Salz haben sich als gute Hypnotica bewährt. Die freie S. ist geschmacklos und stellt lange, weiße Nadeln, schm. bei 197°, dar; sie ist ll. in organischen Lösungsmitteln; swl. in W. Das Na-Salz ist in W. ll. und besitzt einen bitteren Geschmack. Durch die CO_2 der Luft wird aus der wss. Lsg. leicht Phenyläthylhydantoin abgeschieden. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1512—15. 24/10. Charlottenburg. Sanitätsrat Dr. EDELS Heilanstalt f. Nerven- u. Gemütskranke.) BORINSKI.

W. Heinen, *Über Jodoformaceton, ein blutstillendes Antisepticum.* Vf. empfiehlt für Wundbehandlung eine Lsg. von Jodoform in Aceton in folgender Zus.: Jodoform 10,0, Aceton puriss. (MERCK) 100,0 Liq. ammoni caust. gutt. III. Die Lsg. wird 3 Tage stehen gelassen, erst dann tritt die blutstillende Wrkg. des Acetons auf. Das Jodoform hat in dieser Lsg. seinen schlechten Geruch vollständig verloren. Die Heilungsergebnisse waren sehr gut. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1537. 24/10. Zweibrücken. Reservelazarett II.) BORINSKI.

Otto Burkard, *Über die Behandlung von Narben und deren Folgezuständen mit Cholinchlorid.* Die von FRAENKEL (Münch. med. Wchschr. **62**. 1401) vorgeschlagene Behandlung von Narben mit Cholinchlorid hat sich nicht bewährt. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1505. 17/10. Graz. Vereins-Reservespital. THEODOR-KÖNER-Straße.) BORINSKI.

C. C. Fischer, *Weitere Mitteilungen über örtliche Anwendung des Asthmolysins.* Asthmolysin besteht aus einer wss. Lsg. von 0,0008 Nebennierenextrakt und 0,04 Hypophysenextrakt. Während O. WEISS das Mittel subcutan anwenden läßt, empfiehlt Vf. die äußerliche Anwendung mittels Vernebler. (Hersteller Dr. KADES Apotheke, Berlin SO. 26.) (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 1319 — 20. 26/10.) BORINSKI.

Schaefer, *Zur Biologie der Kleiderlaus.* Die von SCHILLING (vgl. S. 590) gemachte Beobachtung, daß Kleiderläuse durch die Luft übertragen werden können, wird bestätigt. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1507. 17/10.) BORINSKI.

Seitz, *Zur Läusevertilgungsfrage.* Bei einer vergleichenden Prüfung einer Anzahl für die Läusevertilgung empfohlener Mittel wurde gefunden, daß die meisten den zu stellenden Anforderungen nicht genügen. In Betracht kommt besonders die Kresolseifenlsg. in 5%ig. Lsg. entweder als Spray oder als Abwaschmittel. Bei den sich leicht verflüchtigenden Präparaten täuscht die betäubende Wrkg. leicht einen Erfolg vor. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1538—39. 24/10.) BORINSKI.

Emil Flusser, *Zur Behandlung der Skabies.* Die bei den Truppen vielfach auftretende Skabies wurde mit gutem Erfolg folgendermaßen behandelt. 60 g Seife

wurden in 1 l Wasser aufgelöst und die Seifenlsg. mit 50 g Carbolineum emulgiert. Die Emulsion wurde 3 Tage nacheinander je früh und abends einmal eingerieben. (Münch. med. Wchschr. **68**. 1539. 24/19.) BORINSKI.

Hans Fischer, *Über Porphyrinurie.* Vf. gibt in einem Vortrag im Ärztlichen Verein zu München am 26. Januar 1916 eine kurz gefaßte Übersicht über die Ergebnisse seiner Arbeiten (vgl. S. 1160) über einen Fall von Porphyrinurie. (Münch. med. Wchschr. **63**. 377—81. 14/3.) PFLÜCKE.

G. Hoppe-Seyler, *Zur Kenntnis der indigobildenden Substanzen. 2. Über die Zersetzung der Indoxylschwefelsäure im Urin durch Bakterien und die Entstehung der sogenannten Indigurie.* (1. Teil vgl. S. 930.) Indoxylhaltiger Urin wird durch Bakterien, hauptsächlich manche Colibacillen, in der Weise verändert, daß die Indoxylschwefelsäure gespalten wird, und nun aus dem abgespaltenen Indoxyl sich Indigo oder mehr bräunliche Farbstoffe bilden. Die Best. der Ätherschwefelsäure ergibt dabei demgemäß eine entsprechende Verringerung, die bis zu ihrem vollkommenen Verschwinden sich steigern kann. Zugleich wird wohl auch die Indoxylglucuronsäure gespalten. Abnahme der Ätherschwefelsäure unter zugleich erfolgender Indigoausscheidung spricht dafür, daß die indigobildenden Substanzen (Harnindican) hauptsächlich aus indoxylschwefelsaurem Kalium bestehen. Bei der B. von Indigo wirkt die Anwesenheit von Luft-O mit. Konzentrierte, an aromat. Verbb. (Ätherschwefelsäure u. Glucuronsäure) reiche Urine bleiben oft auch beim Stehen an der Luft steril u. zersetzen sich nicht, Colibacillen, die dann zugesetzt werden, entwickeln sich nicht, sondern gehen zugrunde. Bei der Best. der Menge der Ätherschwefelsäure u. des Indoxyls muß bakterielle Zers. des Urins vermieden werden. Diese Arbeitsergebnisse geben Aufschluß über das Wesen der sog. Indigurie. Näheres ist im Original besser einzusehen und kann im kurzen Ref. nicht wiedergegeben werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **97**. 250—59. 10/6. [19/3.] Kiel.) PFLÜCKE.

Pharmazeutische Chemie.

E. Merck, *Nichtoffizinelle Alkaloide.* Es werden alle nicht offizinellen, für den Pharmakologen oder Arzt einigermaßen wichtigen, bezw. interessanten Alkaloide aufgeführt. Der Hauptwert wird auf die möglichst objektive Wiedergabe der pharmakologischen und therapeutischen Eigenschaften der Verbb. gelegt, während deren chemische Beschreibung als für den Arzt unwesentlich nur in Kürze gestreift wird. — Besprochen werden die folgenden Verbb.: Aconitin (Japaconitin, Pseudoaconitin) Anagyrin, Anhalonidin, Anhalonin, Asparagin, Aspidospermin, Bebeerin, Berberin, Betain, Boldin, Brucin, Carpain, Cephaelin, Chelerythrin, Chelidonin, Chinidin, Chlorogenin, Cinchonamin, Cinchonidin, Cinchonin, Colchicein, Colchicin, Conessin, Conhydrin, Coniin, Corydalin u. Bulbocapnin, Cryptopin, Cytisin, Daturin, Delphinin, Delphocurarin (Forts. folgt). (E. MERCKs Jahresbericht **29**. 1—174. Aug. Darmstadt.) DÜSTERBEHN.

H. Grossmann, *Die chemisch-pharmazeutische Industrie des feindlichen Auslandes während des Krieges.* Vortrag, gehalten in der Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie der Jahresversammlung des Vereins Deutscher Chemiker. (Pharm. Post **49**. 837—40. 28/10.; Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 413—14. 28/11. 418 bis 420. 5/12. Berlin.) FÖRSTER.

Karl Taege, *Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit und die Aufbewahrung von Arzneimitteln in „Trockenampullen", besonders zur Verwendung im Kriege.*

Einwendungen gegen die Ausführungen und Vorschläge von PAUL (vgl. S. 762). (Münch. med. Wchschr. **63**. 1420—21. 3/10. Freiburg i. Br.) BORINSKI.

Agrikulturchemie.

Lyman J. Briggs, C. A. Jensen und **J. W. Mc Lane**, *Blattflecken von Citrusbäumen in Beziehung zur Bodenbeschaffenheit.* Durch ausgedehnte Verss. wurde festgestellt, daß das Entstehen von Blattflecken bei Orangenbäumen entschieden mit geringem Humusgehalte des Bodens zusammenhängt, derart, daß die Blattflecken abnehmen in dem Maße, wie der Humusgehalt zunimmt. Etwa die Hälfte der Flecken kann hierauf zurückgeführt werden. Als ein aussichtsreiches Mittel gegen die B. der Flecken wird die Düngung mit organischen Stoffen angegeben, wenn sie derart erfolgt, daß die Stoffe während ihrer Zers. den Wurzeln des Baumes erreichbar sind. (Journ. of Agric. Research **6**. 721—39. 7/8. Bureau of Plant Ind.) RÜHLE.

A. Tschirch, *Kriegsbotanik.* (Vgl. Pharm. Post **49**. 1. 17; C. **1916**. I. 683.) Besprechung der Kriegsmaßnahmen zur Verwertung der Pflanzenwelt. Vortrag, gehalten in der Deutschen pharm. Gesellschaft in Berlin am 5/10. (Pharm. Post **49**. 817—18. 21/10.; Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **54**. 323—25. 21/10.) FÖRSTER.

G. Vinassa, *Über das sogenannte Tetraphosphat.* Unter dem Namen „Tetraphosphat" kommt in neuerer Zeit in Italien ein neuer basischer Phosphatdünger als Ersatz für die infolge des Krieges ausfallende Thomasschlacke in den Handel. Trockenes, weißlichgraues Pulver, swl. in W. mit alkal. Rk., teilweise l. in verd. Mineralsäuren unter CO_2-Entw. Es wird hergestellt durch Erhitzen von gepulvertem Phosphorit mit ca. 6% Soda auf 400°. Vf. hat den Wert des Materials chemisch und praktisch auf seine Verwendung als Phosphatdünger untersucht u. kommt zu folgenden Ergebnissen: Das „Tetraphosphat" verhält sich gegen Lösungsmittel genau so wie Phosphorit. Die Analyse ergab keinen Anhalt für eine erwirkte Verbesserung durch die behauptete Sodabehandlung. (Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 357—65. [Juni]. Turin. Landwirtsch.-chem. Versuchsstation.) GRIMME.

George T. Harrington, *Landwirtschaftlicher Wert undurchlässiger Samen.* Hierunter sollen Samen verstanden werden, deren Samenschalen undurchlässig für W. bei einer für das Keimen günstigen Temp. sind. Diese Eigenschaft beruht auf der besonderen Art des Baues der äußeren Zellschichten, die außerdem noch ohne jede Unterbrechung mit einer Cuticula bedeckt sind. Solche Samen wurden bisher, auch vom Vf., als „harte" Samen bezeichnet. Die Bezeichnung „undurchlässig" ist nur relativ, insofern solche Samen auch durchlässig werden können, in welchem Zustande sie reichlich W. aufnehmen, weich werden und schwellen. Nur im durchlässigen Zustande können sie keimen. Mit Ausnahme der Erdnuß besitzen wahrscheinlich alle wichtigen Leguminosen des Handels, die in den Vereinigten Staaten angebaut werden, einen größeren oder geringeren Prozentsatz undurchlässiger Samen, außerdem noch eine Zahl anderer Pflanzen. Vf. bespricht die Ergebnisse ausgedehnter Verss. über die Lebensfähigkeit solcher Samen, ihr Vermögen, unter verschiedenen Bedingungen zu erweichen, und die Einw. verschiedener Bedingungen auf die Keimfähigkeit. (Journ. of Agric. Research **6**. 761—96. 14/8. Bureau of Plant Ind. Seed Lab.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

R. Koechlin, *Anzeige einiger Mineralien von Kiirunavaara.* Auf Magnetitstücken fanden sich folgende, z. T. seltene Phosphate: 1. *Strengit*, ($Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 4H_2O$), als lilagefärbte, 3 mm große Kugeln. D. 2,84. — 2. *Eleonorit*, ($3Fe_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 8H_2O$), als dunkelrote, kugelige Drusen sehr kleiner Kryställchen. D. 2,90 bis 2,91. — 3. *Dufrenit*, ($2Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$), als radialstrahlige, dunkelgrüne bis schwärzliche Partien im Magnetit oder als kleine Kugeln in Hohlräumen des letzteren. D. > 3,3. — 4. *Kakoxen*, ($2Fe_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 12H_2O$) umgibt, goldgelb gefärbt und radialfaserig, Kugeln von Dufrenit. — 5. *Wavellit* bildet weiße radialstrahlige, nierenförmige Aggregate auf einem stilpnosideritähnlichen Minerale. — 6. *Apatit* tritt krustenbildend auf Klüften im Magnetit auf. Farblos bis weißlich. — Das älteste dieser Mineralien, welche krystallographisch u. qualitativ chemisch bestimmt wurden, ist der Dufrenit. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **33**. 512—16. [19/4.* 1915].) ETZOLD.

R. Koechlin, *Skolezit aus dem Floitental; eine Berichtigung.* Es stellte sich heraus, daß das als Natrolith beschriebene und auch im 3. Band des Mineralogischen Lexikons so genannte Mineral in Wirklichkeit Skolezit ist. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **33**. 516. [19/4.* 1915].) ETZOLD.

F. Becke, *Körperliche Mangandendriten im Trachyt von Spitzberg bei Tepl, Böhmen.* Der in Marienbad zu Pflastersteinen verwendete Trachyt vom Spitzberg bei Tepl enthält von Kontraktionsklüften ausgehende, auf den Steinplatten wie Tintenspritzer aussehende Mangandendriten (Psilomelan). Ihre Entstehung wird auf postvulkanische Emanationen aus dem Trachytherd zurückgeführt. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **33**. 525—29. [8/11.* 1915].) ETZOLD.

H. Leitmeier, *Der heutige Stand der Dolomitfrage.* Eine kritische Besprechung der über die Entstehung des Dolomits angestellten Unterss. (vgl. SPANGENBERG, Ztschr. f. Krystallogr. **52**. 529; C. **1913**. II. 1511 u. die dort angegebene Literatur, sowie MEIGEN, Geologische Rundschau **1**. 126) und der Bericht über eigene Verss. (vgl. DOELTER, Handb. d. Min.-Chem. **1**. 395) führen Vf. zu der Überzeugung, daß die Frage der Dolomitbildung in der Natur noch durchaus nicht gelöst ist. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **33**. 532—47. [6/12.* 1915.].) ETZOLD.

C. Viola, *Über bemerkenswerte Kalkspatkrystalle von Andreasberg im Harz.* Es handelt sich um nagelkopfartige Krystalle, aber nicht, wie gewöhnlich, um solche mit Prisma und stumpfem Rhomboeder, sondern mit stumpfen Skalenoedern, welche am Kopfe symmetrische Einkerbungen hervorbringen. Weiter führen die Krystalle auch Einschlüsse von Eisenverbb. in der bereits durch LEWIS vom Matyasberg bei Budapest beschriebenen symmetrischen Anordnung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. II. 23—28.) ETZOLD.

F. P. Müller, *Über einige Mineralien aus den Manganerzlagerstätten des Oberhalbstein (Graubünden, Schweiz).* Das oxydische Manganerz begleitet als Radiolarite bezeichnete Kieselschiefer und bildet Klumpen und Linsen in der Nähe von Serpentinen, so daß bzgl. seiner Entstehung an Kontakterscheinungen gedacht werden muß. Beschrieben werden folgende Begleitmineralien: Zoisit, Epidot, Piemontit als kleine, frische, aber schlecht umrandete Individuen (neu!), Rhodochrosit, Rhodonit und ein *wasserhaltiges Mangansilicat.* Die untenstehende Zus.

des letzteren läßt eine Berechnung nur schlecht zu; es hat kupferrotbraune Farbe, metallischen Glanz, Härte 3,5, D. fast 2,65, Lichtbrechung zwischen 1,54 u. 1,55, Doppelbrechung 0,025—0,027, Pleochroismus gelblichbraun nach *b* und *c*, farblos nach *a*. Auch größere Individuen zeigen keine krystallographische Umrandung, lösen sich vielmehr in ein Wirrwarr verbogener und verdrückter Fetzen auf, welche undeutlich idiomorph ausgebildete Quarze umsäumen u. so als geschlossene Masse zwischen Manganerz auftreten. Der ganze Mineralbestand gleicht dem von Saint-Marcel im Aostatal, nur fehlt die schöne krystallographische Ausbildung.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	CuO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
47,15	5,09	0,36	36,89	Sp.	2,99	Sp.	0,07	1,21	6,24	100,00

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1916**. 457—59. 1/10. Basel.) ETZOLD.

T. P. Waites, *Bemerkungen über seltene Mineralien in Madagaskar.* I. Uran-, Niob- und Tantalmineralien. Die Mitte von Madagaskar ist außerordentlich reich an U- und Nb-haltigen Mineralien, die im Pegmatit vorkommen. Vier solche nach den Fundorten benannte Mineralien enthielten (%):

	Blomstrandit	Betafit	Samiresit	Ampangabit
Nb_2O_3	23,30	34,80	45,80	34,80
Ta_2O_5	28,50	Spur	3,70	8,90
TiO_2	10,87	18,30	6,70	4,90
SnO_2	0,30	0,30	0,10	—
ThO_2	—	1,30	—	2,50
UO_3	18,10	26,60	21,20	19,40
Bi_2O_3	0,40	—	—	—
Al_2O_3	—	2,10	0,74	2,10
Fe_2O_3	—	2,87	—	8,60
FeO	1,35	—	1,06	—
$(Ce,La,Di)_2O_3$	2,50	0,60	0,20	0,60
$(Y,Er)_2O_3$	0,30	0,90	—	4,00
MnO	0,50	—	—	—
MgO	0,20	0,40	—	—
CaO	4,00	3,45	—	1,50
PbO	—	—	7,35	—
K_2O	—	—	0,30	—
Glühverlust	9,60	7,60	12,45	12,40
Summe	99,92	99,22	99,60	99,70

Neben diesen kommen noch zahlreiche andere, bereits bekannte solche Mineralien vor. Neuerdings ist es gelungen, diese Mineralien auf ihren Gehalt an U und R zu verarbeiten. Weiterhin geht Vf. noch auf die geologischen und geographischen Verhältnisse dieser Gegend ein. — II. Das Uranphosphat von Vinaninkarenena bei Antsirabe. Es findet sich dort in einem Flußtale und scheint durch Oxydation, Zerkleinerung und Einw. von W. auf die Uranmineralien der umgebenden Hügel entstanden zu sein, und wahrscheinlich nicht durch Abscheidung aus Mineralquellen. (Chem. News **113**. 248—49. 26/5.) RÜHLE.

Max Bauer, *Beiträge zur Mineralogie von Columbien.* (Nach den Mitteilungen von RICARDO LLERAS CODAZZI in Bogotá.) Zunächst wird das geologische Auftreten u. der gesamte Mineralbestand der Gänge beschrieben, welche neben vielen anderen Mineralien die seit langem bekannten *Smaragde* von Muzo führen. Letztere sind von sehr verschiedenem Wert und weisen stets das hexagonale Prisma mit

er Basis und Modifikationen der von diesen gebildeten Kanten und Ecken auf. Weiter werden pneumatolytische Umwandlungsprodd. aus dem krystallinischen ebirge von Arboledas beschrieben, nämlich in Chromeisenstein umgewandelte ranaten, in Glimmerblättchen übergegangene Turmaline, vollkommen zersetzte echblenden, Grossulare mit Almandinkern, sowie Muscovit in perlmutterähnlichen limmer verwandelt. Schließlich werden Krystallkonkretionen aus dem Sandstein on Bogotá erwähnt, und zwar solche von Wawellit und Vivianit. (Zentralblatt f. in. u. Geol. **1916**. 481—87. 15/10. Marburg.) ETZOLD.

A. **Lacroix**, *Die riebeckitführenden Syenite von Alter Petroso (Portugal), ihre esokraten Formen (Lusitanite) und ihre Umwandlung in Leptynite und in Gneis.* ie Gesteine von Alter Petroso liefern eins der bemerkenswertesten Beispiele der lmählichen Umwandlung eines Eruptivgesteins in krystallinen Schiefer durch mkrystallisation und Einschub von Typen mit kataklastischer Struktur. Wie auf adagaskar sind in Alter Petroso die Gneise weiter nichts, als mechanisch de- rmierte, vollständig umkrystallisierte Granite. — Bei den seither bekannt ge- ordenen syenitischen Magmen erfolgt eine basische Differentiation unter B. mehr ler minder Ca- u. Mg-haltiger gefärbter Mineralien; Ca u. Mg nehmen dabei in emselben Maße zu wie das Eisen, daher enthalten die mesokraten u. melanokraten yenite, beispielsweise die Shonkinite, immer Ca,Mg-Amphibole und -Pyroxene, u. aneben mehr oder weniger Anorthit. Die in Rede stehenden Gesteine von Alter etroso dagegen bieten das erste Beispiel mesokrater Syenite mit Riebeckit und gyrin. Aus diesem Grunde belegt Vf. dieselben mit dem neuen Namen *Lusitanit.* ergleichbar sind dieselben mit den Ägyrin und Riebeckit führenden Graniten von adagaskar oder dem Lakarpit TÖRNEBOHMS, sowie dem Kakortokit USSINGS. b die Gesteine von Alter Petroso einer Intrusion oder einer Reihe aufeinander- lgender angehören, steht zunächst dahin. Analysen, welche die chemische omogenität der Gesteinsreihe belegen, sind beigegeben. (C. r. d. l'Acad. des iences **163**. 279—83. [18/9.*].) ETZOLD.

Vorkommen *von Pyritklumpen mit Kohlekern.* In der Oase von Khargeh im estlichen Ägypten finden sich, eingebettet in Sandstein, Klumpen verschiedener röße von Pyrit, die meist einen Kern von C enthalten, der Graphit oder Anthrazit ler Holzkohle ähnelt. Das V. ist aus dem Grunde interessant, als nach den ussagen der dortigen Einwohner (Beduinen) in dem Kohlekerne Diamanten ent- alten sein sollen; eine Bestätigung dieser Aussagen ist allerdings noch nicht folgt. Es spricht aber dafür, daß die westliche Wüste in verhältnismäßig uer geologischer Zeit der Schauplatz heftiger vulkanischer Tätigkeit gewesen ist. hem. News **114**. 35. 21/7.) RÜHLE.

A. **Beutell**, *Zur Genese von Speiskobalt und Chloanthit auf Erzgängen.* Auf rund der Vorarbeiten, über die bereits berichtet worden ist (Zentralblatt f. Min. Geol. **1916**. 10. 180; C. **1916**. I. 579. 1094), gelangt Vf. zu folgenden Ergebnissen: Weder die chemische, noch die mikroskopische Unters. des Speiskobalts und hloanthits haben Anhaltspunkte für die B. auf hydrothermalem Wege geliefert. — Die chemische und mikroskopische Unters. weisen unzweideutig auf die Ent- ehung durch Einw. von Arsendämpfen auf Co-, Ni- u. Fe-Verbb. hin. — 3. Nach en synthetischen Verss. muß als untere Temperaturgrenze auf den Speiskobalt- nd Chloanthitgängen die Temp. von 385° betrachtet werden, bei welcher die B. er höheren Arsenide beginnt. — 4. Daß auf den Erzgängen die Temp. von 450° reicht worden ist, beweist das reichliche Auftreten von Rotnickelkies (AsNi), essen Zusammenvorkommen mit den höheren Kobaltarseniden (As_2Co, As_5Co_2 und

As_3Co) nur durch die bei 450° eintretende Sinterung von AsNi zu erklären ist. — 5. Bis auf 510° ist die Temp. auf den Erzgängen nicht gestiegen, weil in de synthetischen Verss., trotz eingetretener Sinterung, bereits in 21 Stdn. die Zu $As_{1,21}Ni$ erreicht wurde, über welche der natürliche Rotnickelkies nicht hinaus geht. — 6. Auch würde bei 510° sämtliches Co in AsCo verwandelt worden sein weil sein Bildungsintervall schon bei 450° beginnt. — 7. Die B. des Speiskobalt auf den Erzgängen hat sich zwischen 385 und etwa 485° vollzogen, doch ist di obere Grenze wahrscheinlich etwas zu hoch angenommen. — 8. Die Arsenierun geht beim Kobalt unter außerordentlich starker Volumzunahme vor sich, wodurc bereits gesinterte, niedere Arsenide wieder zerfallen. — 9. Aus der großen Volum zunahme bei der Arsenierung des Kobalts erklärt sich a) die bauchige Form de Krystalle, b) das Fehlen der niederen Kobaltarsenide, welche dem Rotnickelkie entsprechen würden, c) die Breccienstruktur vieler Speiskobalte. — 10. Die Chorid und Fluoride von Co und Ni sind erst von 580° ab merklich flüchtig. — 11. Di Wanderung von Metallmolekülen im festen Aggregatzustande wurde an künstlichen Silberglanz nachgewiesen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1916**. 433—41. 15/9. 46 bis 475. 1/10. Breslau.) ETZOLD.

Probo Comucci, *Über das sogenannte Thulit- und Pyroskleritgestein vom Camp a Peri auf der Insel Elba.* Der *Thulit* ist Bestandteil eines metamorphen Gabbro (Euphotits), der im übrigen aus großen, halb metallisch glänzenden Blättern vo Diallag besteht, welche bisweilen in ein dunkler grünes Material der Art de KOBELLschen *Pyrosklerits* umgewandelt sind. Der kompakte, rosafarbene Thuli hat die unten stehende Zus., ist aber nach seiner mkr. Beschaffenheit nicht ei Zoisit, sondern ein inniges Gemisch von solchem, Klinozoisit und eisenarmen Epidot, das aus dem ursprünglichen basischen Ca,Na-Feldspat des Gabbros hervor gegangen ist. — Der Diallag ist bisweilen gut erhalten, hat aber häufig die im Original näher beschriebene Umwandlung in einen Klinochlor erlitten, der Zers also immerhin besser widerstanden als der Feldspat.

H_2O	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	Na_2O	K_2O	Summe
3,26	37,81	0,11	29,51	1,86	0,41	27,97	2,29	0,41	100,63

(Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **25**. II. 80—83.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Die Zusammensetzung der vulkanischen Gesteine im äußerste Norden von Madagaskar und von Nos ybé; die Ankaratrite von Madagaskar im allgemeinen.* Unter Beifügung von Analysen werden kurz beschrieben: Doleritische und essexitische Basalte, Tinguaite, sowie Rhyolithe von Madagaskar und weite essexitischer Basalt (Ampombilava), Limburgit (Sakatia), pikritischer Ankaratrit (Kalompona), sowie schließlich Rhyolith von der Insel Sakatia. — Die *Ankaratrite* umfassen vorwiegend die am meisten melanokraten Glieder der Nephelinbasalte mit großen Olivinen, Titanaugiten zumeist als Mikrolithen, Ilmenit, oft Perowskit, Biotit, nicht mehr als 10—15% Nephelin, der oft von Melilith begleitet wird und in sehr wechselnder Form auftritt. Auf Ankaratra bilden sie die jüngsten Lavaströme. Von 7 Varietäten dieses Gesteinstypus werden Analysen gegeben. Die holokrystalline körnige Form der Ankaratrite ist ein peridotitischer Pyroxenit ohne oder mit wenig Nephelin, eine Art peridotführender Jacupirangit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **163**. 253—59. [11/9.*].) ETZOLD.

Analytische Chemie.

L. W. Winkler, *Bestimmung von Schwefelwasserstoff im Wasser.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 706; C. **1913**. II. 1701.) Das W. wird in einer ausgemessenen 10—20 g grobkörnigen, mit verd. HCl angeätzten Marmor enthaltenden Glasstöpselflasche von ca. 500 ccm gesammelt. An die volle Flasche wird dann eine im Original abgebildete Vorrichtung angesetzt. Aus dem Aufsatz läßt man 18%ige HCl zufließen und leitet die Gase über Bromwasser. ($H_2S + 4Br_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HBr$.) Die gebildete H_2SO_4 kann maßanalytisch genau ermittelt werden, und zwar auf 2 Wegen. 1. Die H_2SO_4-haltige Fl. wird auf dem Dampfbade vom überschüssigen Br und vom HBr befreit; die zurückgebliebene H_2SO_4 wird mit $^1/_{100}$-n. Boraxlsg. gegen Methylorange titriert. 2. Man kann auch durch Kochen nur das Br entfernen und die beiden SS. (H_2SO_4 und HBr) gemeinsam titrieren. Das zweite Verf. ist das genauere. — Zur *Gehaltsbest. des H_2S-Wassers* gibt man in einen langhalsigen Kolben 100 ccm frisches Bromwasser, fügt 500 ccm des zu prüfenden W. hinzu, wartet, bis die Fl. klar geworden ist, und vertreibt durch Kochen das überschüssige Br. 20 ccm der auf 100 ccm eingestellten Fl. werden mit $^1/_{10}$-n. Boraxlsg. titriert. — Zur Gehaltsbest. des H_2S-Wassers ist auch folgende Methode geeignet: Man gibt in einen Glasstöpsel-Meßkolben von 250 ccm 100 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$ u. 1 g reinstes NaOH, bestimmt das Gesamtgewicht, läßt unter Umschwenken einige ccm H_2S-Wasser einfließen und wägt wieder. Nach 1 Stde. wird mit H_2SO_4 angesäuert, KJ hinzugefügt und mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat zurücktitriert. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 383—84. 20/10. Budapest.) SCHÖNFELD.

Marston Taylor Bogert und **George Scatchard**, *Untersuchungen über Chinazoline. — 33. Ein neuer und empfindlicher Indicator für Acidimetrie und Alkalimetrie und für die Bestimmung von Wasserstoffionenkonzentrationen zwischen den Grenzwerten 6 und 8 der Skala von Sörensen.* Das *Natriumsalz des Dinitrobenzoylenharnstoffs* erwies sich als höchstempfindlicher Indicator für die Best. von *Wasserstoffionenkonzentrationen* zwischen den Werten 6 und 8 der SÖRENSENschen Skala. In bezug auf seine Struktur u. sein Verhalten ähnelt der neue Indicator dem p-Nitrophenol mehr als alle übrigen bekannten Indicatoren. Ein Nachteil besteht, wie beim p-Nitrophenol, in seiner gelben Farbe, die das Arbeiten im künstlichen Licht erschwert. Neutrale Salze beeinflussen ihn nur wenig, Chlf. oder Toluol sind ohne Einfluß, Proteine wirken nicht mehr auf ihn ein als auf p-Nitrophenol. Seine Farbe verblaßt innerhalb einer Woche nur wenig u. wird durch salpetrige S. nicht verändert. Er kann in kalten oder in heißen Lsgg. (100°) verwendet werden. Mit NH_4OH u. HCl gibt er einen sehr scharfen Umschlag; für Carbonattitrationen ist er ungeeignet. Der Farbenumschlag erfolgt von Farblos nach Grüngelb. Für die Darst. von neutralen Ammoniumcitratlsgg., für die Dünger- oder Bodenanalyse, dürfte er der Rosolsäure überlegen sein.

Darst. des Dinitrobenzoylenharnstoffs, $C_8H_4O_6N_4$: Man löst 20 g Anthranilsäure in 700 ccm W. und 15 ccm konz. HCl unter Erwärmen, filtriert, kühlt u. gibt eine Lsg. von 15 g KNCO in 50 ccm W. langsam unter Rühren zu. Nach dem Ausscheiden der Uraminobenzoesäure werden unter Kühlen 300 g NaOH zugefügt, und das ausfallende *Na-Salz des Benzoylenharnstoffs* wird abfiltriert, mit W. gewaschen und bei 120° getrocknet. Farblose Nadeln, F. 353—354° (korr.), Ausbeute 92%. Durch Nitrieren dieser Verb. (10 g, auf dem Wasserbade mit 100 ccm konz. H_2SO_4 und 12 ccm konz. HNO_3) erhält man die Dinitroverb.: blaßgelbgrüne Prismen, Zers. bei 274—275° (korr.), swl. in k. A., Ä., Bzl., Toluol, Chlf., CCl_4, CS_2, etwas l. in Aceton, Äthylacetat, k. Essigsäure oder sd. A., zl. in sd. W. und in sd. Eg. Das

Na-Salz, $C_8H_3O_6N_4Na \cdot H_2O$, kann im Vakuum bei 140—150° getrocknet werde Als Indicatorlsg. wird eine 0,01-mol. Lsg. verwendet. (Journ. Americ. Chem. So **38**. 1606—15. Aug. [19/6.] New York, N. Y. Columbia Univ. Chem. Lab.) Bugg

Jack Cecil Drummond, *Die volumetrische Bestimmung des Gesamtschwefe und der Sulfate in kleinen Harnmengen.* Das Verf. von Rosenheim u. Drummon (Biochem. Journ. **8**. 143; C. **1914**. II. 1007) kann noch bei Verwendung von Menge bis zu 2 ccm herab benutzt werden, wenn man zum Austitrieren des gefällte Benzidinsulfats 0,02-n. Alkalilsg. benutzt. Es läßt sich ferner auch für Best. de Gesamt-S in geringen Mengen anderen biologischen Materials verwenden; di Fällung des Benzidinsulfats wird dann in der Salzlsg. vorgenommen, die man nac Oxydation mittels des Verfs. von Benedict mit $Cu(NO_3)_2 + KClO_3$ (Journ. of Bio Chem. **6**. 363; C. **1909**. II. 1587) erhält. (Biochem. Journ. **9**. 492—507. Dezb [8/11.] 1915. London. Physiol. Lab. des King's College u. Biochem. Lab. des Cance Hospital Research Inst.) Spiegel.

Edward Cahen und **William Holdsworth Hurtley**, *Die Bestimmung vo Calcium.* Bei Best. in Aorten, die nach Einäscherung durch Überführung in CaSO erfolgen sollte, ergab sich zuweilen eine Asche, die sich nur in starker H_2SO_4 nac vielstündigem Erhitzen löste. Vff. fanden, daß auch solche Aschen sich vollständi und schnell in H_3PO_4 von geeigneter Stärke (D. = 1,2) lösen. In solcher Lsg kann das Ca nach den üblichen volumetrischen oder gravimetrischen Verff., die au der Fällung als CaC_2O_4 basieren, bestimmt werden. (Biochem. Journ. **10**. 308—12 Juni. [24/5.] Chem. Lab. des St. Bartholomew's Hospital.) Spiegel.

L. Brandt, *Die Titerstellung mit Eisenoxyd als Grundlage der maßanalytische Eisenbestimmung in salzsaurer Lösung.* Nach dem vom Verfasser früher (Chem. Ztg. **32**. 812) angegebenen Verfahren läßt sich ein fast völlig reines und für Titer zwecke brauchbares Eisenoxyd gewinnen, allerdings nur, wenn man möglichs phosphorarmes Ausgangsmaterial verwendet. Die frühere Angabe, daß man wege der durch die Ätherausschüttlung erfolgenden vorzüglichen Reinigung jedes beliebig Ausgangsmaterial benutzen könne, ist wegen der Eigenschaft der Phosphorsäure beim Ausschütteln mit Ä. teilweise in diesen überzugehen, irrtümlich und ha eine ungünstige Beurteilung des Präparates durch die Chemikerkommission de Vereins Deutscher Eisenhüttenleute (Stahl u. Eisen **30**. 411; C. **1910**. I. 1642) zu Folge gehabt. Der Vf. hat nun für die Darst. des neuerdings auch von der Fach gruppe für analytische Chemie des Vereins Deutscher Chemiker als Urtiterunter substanz empfohlenen Eisenoxyds ein verbessertes Verf. gefunden, welches di früheren Mängel eines kleinen Phosphorsäure- und Platingehaltes auszuschließe gestattet. Es wird von möglichst phosphorarmem und kobaltfreiem Eisen aus gegangen und in Quarzschalen gearbeitet. Das neue Präparat wurde auf Reinhei geprüft und bzgl. des Titers mit den älteren, sowie mit Eisendraht in Übereinstimmung gefunden. Die Einzelheiten des abgeänderten Verf. sind aus dem Origina zu ersehen. (Chem.-Ztg. **40**. 605—7. 15/7. 631—33. [22/7.].) Bloch.

William M. Thornton jr., *Die Trennung des Thoriums von Eisen mittel des Ammoniumsalzes des Nitrosophenylhydroxylamins („Cupferrons“).* Zu den Verss. die Bedingungen zu finden, unter denen Th quantitativ von Cupferron gefällt wird diente eine Th-Sulfatlsg., die in 25 ccm 0,0922—0,0925 g ThO_2 u. etwas freie H_2SO_4 [etwa 1,25 ccm H_2SO_4 (1 : 1) in 25 ccm] enthielt. Es zeigte sich zunächst, daß selbst sehr geringe Mengen freier H_2SO_4 die vollständige Fällung verhinderten. Aus freie Essigsäure enthaltender Lsg. gelang aber die Fällung quantitativ; es wurden dazu

5 ccm der Th-Sulfatlsg. mit 15 g Ammoniumacetat in konz. Lsg. versetzt, auf 00 ccm verd. und dazu 15 ccm 5%ig. Cupferronlsg. allmählich unter Rühren zuesetzt. Der Nd. wurde abfiltriert, mit dem Filter getrocknet, verascht und bis u konstantem Gewichte geglüht. Bei 2 Verss. wurden angewendet je 0,0925 und ,0923 g ThO_2 und gefunden entsprechend 0,0924 und 0,0917 g ThO_2. Das Thupferronsalz, dessen Formel man zu $[C_6H_5(NO)\cdot N\cdot O]_4Th$ annimmt, entsprechend er von Bellucci und Grassi (Am. Journ. Sc. **37**. 173 und 407) für das Ti-Salz orgeschlagenen Formel, wird durch sehr geringe Mengen H_2SO_4 merklich l. in W. - Nach diesem Verf. gelingt auch eine quantitative Trennung des Th von Fe, llerdings verspricht sich Vf. davon keinen praktischen Vorteil für die Analyse, a das bekannte Oxalatverf. von Benz (Ztschr. f. angew. Ch. **15**. 297; C. **1902**. I. 132) völlig genügt. (Chem. News **114**. 13—14. 14/7. [6/6.] Wilmington, Delaware.)
Rühle.

M. L. Hartman, *Qualitative und quantitative Analyse von Wolfram.* Zusammenassende Besprechung des Nachweises des W in wolframhaltigen Stoffen und der rei gebräuchlichsten Verff. (Flußsäure-, Schmelz- und Königswasserverf.) zur Best. es W in Wolframerzen. (Vgl. nachfolg. Ref.) (Chem. News **114**. 27—28. 21/7.)
Rühle.

M. L. Hartman, *Die Reduktionsprobe auf Wolfram.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. ertert kritisch die qualitativen Verff. zum *Nachweis von W* und empfiehlt folendes zum Nachweis von W in Erzen: Man kocht wenigstens 0,2 g des feinepulverten Erzes im Reagensglase mit konz. HCl, bis die S. etwa zur Hälfte erdampft ist. Man verd. mit einem gleichen Raumteile W., fügt fein verteiltes ietallisches Sn hinzu u. erwärmt, wenn nötig. Blaufärbung zeigt Ggw. von W n. Hat diese Farbe ein negatives Ergebnis, so schmilzt man etwa 0,5 g des Erzes iit wenigstens 4 g Na_2CO_3, löst die M. in W., fügt einen gleichen Raumteil konz. ICl hinzu, dann metallisches Sn u. erwärmt. Die Lsg. soll nicht mehr als 10 bis 0 ccm betragen. Bei Ggw. von W tritt Blaufärbung oder bei genügend langer leduktion Braunfärbung ein. Diese Proben zeigen noch 2% W-Oxyd in Erzen an, ei ganz besonderer Sorgfalt bei Anstellung der Rkk. wohl auch noch geringere fengen. (Chem. News **114**. 45—46. 28/7. School of Mines. Rapid City. South)akota.)
Rühle.

James Moir, *Analyse von Niobium-Titanmineralien mit einigen neuen Reakionen auf Niobium, Tantal und Titan.* Vf. bespricht kurz kritisch die Analyse u. inige bekannte Rkk. für diese Metalle u. gibt einige neue Rkk. an. 1. $NaNbO_3$ ibt beim Behandeln mit Ammoniumoxalat und dann mit S. u. Zn eine tiefbraune ärbung, die bei weiterer Reduktion in Gelb übergeht, aber durch H_2O_2 oder HCNS icht verändert wird. Titanlsgg. geben dabei eine gelbe Färbung, die mit H_2O_2 n Orange übergeht. — 2. $NaNbO_3$ gibt, behandelt mit Tartraten u. dann mit S. . Zn, eine beständige braune Lsg. — 3. K-Hydrosulfit gibt mit einer sauren Lsg. on Niobsäure einen gelben Nd., der sich beim Stehen zu gelber Niobsäure oxyiert. — 4. Pyrogallol u. andere Polyoxybenzole und verwandte Stoffe wie Gallusäure, geben mit Niobsäure einen orange Nd.; Mineralsäuren dürfen dabei nicht m Überschuß zugegen sein. Tantal gibt damit einen gelben Nd. — 5. $NaNbO_3$ der $NaTaO_3$ werden mit konz. H_2SO_4 bis zur Lsg. gekocht. Die abgekühlte Lsg. ibt auf Zusatz verschiedener phenolartiger Stoffe bei Verwendung von $NaNbO_3$ harakteristische Farbenrkk., mit Tantal nur Gelbfärbung. — Die violette Reduktionsfärbung von Titan wird sehr verstärkt durch Zusatz von Sulfocyanid nach der leduktion mit Zn und HCl. (Vgl. nachf. Ref.) (Chem. News **113**. 256—57. 2/6.)
Rühle.

James Moir, *Einige neue Verfahren zum Nachweis von Molybdän.* Kurze Besprechung der Farbenrkk. zum Nachweis des Mo, die auf der Reduktion der MoO_3 zu Oxyden beruhen, u. der verschiedenen dazu vorgeschlagenen Reduktionsmittel. (Vgl. S. 1191.) (Chem. News **113**. 268. 9/6.) RÜHLE.

L. W. Winkler, *Über die Bestimmung der Jodbromzahl.* Im Anschluß an die ARNOLDsche Abhandlung (S. 431) erörtert Vf. nochmals kurz die Ausführung dieses Verfs. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 358—60. 15/10. [12/8.] Budapest.) RÜHLE.

Mary Christine Rosenheim, *Eine neue Farbreaktion auf „Oxycholesterin".* In einer früheren Mitteilung (Biochem. Journ. **8**. 74; C. **1914**. I. 1963) hat Vf. erwähnt, daß Oxycholesterin bei Befeuchten mit (technischem) *Dimethylsulfat* sofort eine Purpurfärbung gibt, während *Cholesterin* unverändert bleibt. Dieses gibt erst allmählich, besonders bei Erwärmen, eine leuchtend himbeerrote Färbung. Reines Dimethylsulfat gibt die Rkk. nicht, und Vf. glaubt sie auf Ggw. von *Monomethylsulfat* zurückführen zu sollen (nach Behandlung mit $BaCO_3$ bleibt sie aus). Die Farbstoffe zeigen in Chlf.-Lsg. charakteristische Spektra, der aus Cholesterin mit 2 Bändern bei $\lambda = 560—550$ und bei $\lambda = 500—490$, der des Oxycholesterins mit einem Band im Gelb, $\lambda = 600—580$. Durch Zusatz von $FeCl_3$ wird die Rk. bei Cholesterin purpurn, bei Oxycholesterin smaragdgrün mit gut definiertem Absorptionsband im Rot zwischen λ 650 und λ 630. — Die Rk. des Cholesterins geht nicht nur in Chlf.-Lsg. vor sich, sondern auch in CCl_4, Bzl., Toluol oder Xylol, wobei die Färbungen mehr nach Blau gehen, weniger klar und stärker fluorescierend sind, nicht aber in Ä., A., Aceton, Amylacetat und Amylalkohol. Die Farbe der Chlf.-Lsg. verschwindet bei Zusatz von W. oder A. (Biochem. Journ. **10**. 176—82. Juni. [20/3.] London. Physiol. Lab. des King's College.) SPIEGEL.

Fredk. G. W. Knapman und **Ernest L. Randall**, *Die Bestimmung von Ferro- und Ferricyaniden in Gegenwart von Cyaniden und Thiocyanaten.* Sie geschieht durch eine Lsg. von *Titanochlorid*, durch die alle l. Ferricyanide quantitativ in wss. oder schwachsaurer Lsg. reduziert werden. Zugabe eines Indicators ist nicht erforderlich; der Endpunkt der Rk. wird erkannt an dem plötzlichen Auftreten eines goldbraunen Nd. oder bei sehr verd. Lsgg. einer goldgelben Färbung. Die Titanochloridlsg. wird so stark gewählt, daß 1 ccm etwa 0,0035 g Fe''' äquivalent ist, und mit Ferroammonphosphat oder K-Ferricyanid eingestellt. Ferrocyanide werden zuvor mit $KMnO_4$ oder Jod oxydiert. Ferricyanidlsgg. werden vor der Titration so weit verd., daß sie etwa 0,1 g in 50 ccm enthalten. Dazu fügt man 1—2 g festes NH_4- oder Alkalithiocyanat und titriert. Ferrocyanidlsgg. werden schwach mit H_2SO_4 angesäuert, mit etwa $^1/_{20}$-n. $KMnO_4$ versetzt, bis die Lsg. sich gelbrot färbt, und der Überschuß an $KMnO_4$ mit Alkalithiocyanat entfernt. Dann wird, wie oben angegeben, weiter verfahren. Von Mischungen von Ferro- und Ferricyaniden wird ein Teil unmittelbar, ein Teil nach Oxydation mit $KMnO_4$ titriert. Von Mischungen von Ferrocyanid mit Thiocyanat wird ein Teil der Lsg. mit einem Überschusse von etwa $^1/_{10}$-n. Jod versetzt, 20—30 Minuten auf 50—60° erwärmt, der Überschuß des Jods mit Thiosulfat und Stärke entfernt, festes Thiocyanat im Überschusse zugefügt und titriert. Bei Gemischen von Ferro- und Ferricyaniden, Thiocyanat und Cyaniden wird zunächst die durch letztere bedingte Alkalität mit verd. H_2SO_4 (Phenolphthalein) entfernt; ein Teil dieser Lsg. wird dann nach Zusatz von festem Thiocyanat unmittelbar titriert, ein anderer nach Oxydation mit Jod. Das Verf. ist u. a. zu brauchen zur Best. der Ferrocyanide in erschöpfter Gasmasse nach dem Ausziehen des S mit CS_2. (Chem. News **113**. 265—66. 9/6.) RÜHLE.

A. W. Homberger und **J. C. Munch**, *Die quantitative Bestimmung von Morphin in den verschiedenen Organen der Katzen und Kaninchen, welchen es injiziert ist.* Mittels einer fünfstündigen Extraktion und dreifacher Ä.-Extraktion sowohl in saurer wie in alkal. Lsg., gelingt es, 97,5 % der einem Tier injizierten *Morphinmenge* zu erhalten, wenn die Analyse kurz nach dem Tode vorgenommen wird. Sie ist nach den von AUTENRIETH (Nachweis von Giften 1915. S. 57) angegebenen Änderungen der STAS-OTTOschen Methode gearbeitet. Die Verwendung von Formaldehyd als Konservierungsmittel, ist ohne wesentlichen Einfluß auf die Extraktionsresultate. Der Verlust von Morphin aus dem Körper verläuft in zwei Stufen. Ein vorläufiges Fallen wird verursacht durch das Abspalten des vorhandenen „freien" Morphins, es folgt dann ein Zeitraum ziemlicher Konstanz, sodann tritt wieder ein Fallen ein, infolge des Abspaltens von „gebundenem" Morphin, d. h. Morphin ist mit einigen Zellsubstanzen in Verbindungen getreten und so der Abspaltung als freies Morphin entgangen. Die „sekundäre" Zers. wird durch Konservierung verlangsamt. Die Analysenresultate der Katzen und Kaninchen, denen Morphin unter die Hand injiziert ist, die nach dem Töten konserviert und dann analysiert sind, können mit Erfolg mittels der Theorie des „gebundenen Morphins" interpretiert werden. In bezug auf die Einzelheiten, sowie den Morphingehalt der verschiedenen Organe ist auf das Original zu verweisen. (Americ. Journ. Chem. Soc. **38**. 1873—76. September. [6/5.] Bloomington, Illinois Wesleyan Univ. Chem. Lab.) STEINHORST.

Robert Henry Aders Plimmer, *Die Analyse der Eiweißkörper. I. Die Bestimmung von Arginin durch Zersetzung mit Alkali.* VAN SLYKE (Journ. of Biol. Chem. **10**. 15; C. **1911**. II. 1269) bestimmt das Arginin in der Phosphorwolframsäurefällung, die außerdem Histidin, Lysin und Cystin enthält, durch 6-stündiges Kochen mit 50%ig. KOH, wobei die Hälfte seines N als NH_3 abgespalten wird. Dieses Verf. bietet einige Unbequemlichkeiten, da Glasgefäße leicht zerstört werden, und bei Verwendung von Cu-Gefäßen sich höhere Werte ergeben. Es ergab sich nun, daß die Zers. schon durch 20%ig. KOH in hinreichendem Grade erfolgt. Es entstehen zwar kleine Verluste an NH_3; diese werden aber ausgeglichen durch eine geringe Zers. des *Histidins*. Diese wird beträchtlich bei Benutzung von Cu-Gefäßen. — Infolge der Ggw. von SiO_2 in der gekochten Lsg. findet bei der nachfolgenden Best. des Gesamt-N im Rückstande, wie VAN SLYKE vorschlägt, Stoßen statt N-Verlusten statt. Vf. empfiehlt deshalb, diese Best. an einer besonderen, noch des unzersetzte Arginin enthaltenden Portion der Lsg. vorzunehmen. (Biochem. Journ. **10**. 115—19. März. [8/2.] London. LUDWIG-MOND-Forschungslab. f. biolog. Chemie am Physiol. Inst. des University College.) SPIEGEL.

Edith Gertrude Wilson und **William Ringrose Gelston Atkins**, *Die Bestimmung reduzierender Zucker mit Kendalls Lösung und die Berechnung einer Tafel zur Anzeige des Reduktionsvermögens von Lävulose.* Das Verf. von KENDALL (Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 317; C. **1912**. I. 1590) wurde genau eingehalten, nur wurde das abfiltrierte Cu_2O in der Weise bestimmt, daß es nach Waschen mit H₂O., dann etwas A. u. Trocknen durch Glühen innerhalb eines größeren Tiegels in CuO übergeführt wurde. Das Verf. befriedigte durchaus, nur dürfen keine Citrate zugegen sein. Will man Saccharose neben Maltose durch die Prodd. der Hydrolyse jener bestimmen, so darf daher die Hydrolyse nicht durch Citronensäure (DAVIS u. DAISH) erfolgen, sondern durch maltasefreie Invertase. — Da Vff. das Verf. zur Best. von Lävulose verwenden wollten, für diese aber von KENDALL die Konstanten nicht angegeben sind, wurden sie durch Versuche mit reinster Lävulose ermittelt. Es ergab sich die Gleichung: $y = 0{,}0006 + 3{,}910\ x - 2{,}601\ x^2$,

worin y das Gewicht von CuO, x das entsprechende der Lävulose bedeutet. I einer Tafel werden die berechneten, bezw. interpolierten Werte CuO für um j 0,4 mg steigende Mengen Lävulose zwischen 10 und 130 mg angegeben. (Biochen Journ. **10**. 137—41. März. [23/2.] Dublin. Botanische Schule von Trinity College SPIEGEL.

St. Serkowski, *Die Peptonprobe in der Milch.* Frische Milch enthält kei Pepton. Die Anwesenheit des letzteren in der Milch deutet auf Spaltung vo Casein und Eiweißstoffen hin, infolge der Proteasewrkg. von peptonisierende Bakterien, und zwar von Aerobiern und anaeroben Sporenbildnern. Die Umständ welche eine rasche Peptonbildung begünstigen, beschleunigen auch zugleich di Caseinfällung, ohne daß jedoch diese beiden Erscheinungen unbedingt miteinand verbunden sind. Die Peptonisierung kann auch auftreten, ohne daß vorher da Casein ausfällt, und andererseits kann Caseingerinnung erfolgen, ohne daß Pepto bildung eintritt. — Bei der Ausführung der Prüfung auf Pepton ist die völlig Befreiung des Milchserums von Eiweißkörpern von größter Bedeutung. Mit gute Erfolg ist das nach der Methode von PFYL-TURNAU (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 4 245; C. **1912**. II. 960) hergestellte Tetrachlorkohlenstoffessigsäureserum II für di Peptonprüfung benutzt worden. Der Nachweis selbst erfolgt in dem vom Eiwei befreiten Serum durch die Ninhydrin- oder Biuretreaktion. Vf. verlangt, daß di für Kranke, Kinder und Säuglinge bestimmte Milch binnen 24 Stdn. keine positiv Peptonreaktion zeigt. (Dtsch. med. Wochenschr. **42**. 1323—24. 26/10. Chem. Bakte Lab. in Warschau.) BORINSKI.

N. A. Brodrick-Pittard, *Weitere Mitteilung zur Methodik der Fettbestimmun im Käse.* Gegen das Extraktionsverf. nach ALLEMANN (vgl. Vf., Ztschr. f. Unters Nahrgs.- u. Genußmittel **29**. 112; C. **1915**. I. 710) sind Einwände aus dem Grund erhoben worden, weil der als Extraktionsmittel verwendete Ä. auch Milchsäur auszöge, die dann als Käsefett mit bestimmt würde. Vf. zeigt an Hand von Verss. daß selbst durch Hinzufügen beträchtlicher Mengen Milchsäure zu der zu untersuchen den Käsemasse eine Beeinflussung der Fettbest. nach diesem Verf. nicht bemerkba ist, wenigstens nicht bei Hartkäsen nach Art des Emmentaler. Der Unterschie im Säuregehalte des mit PAe. und des mit Ä. erhaltenen Fettes dürfte zu einem nicht unwesentlichen Teile auf der schweren Löslichkeit der Oxyfettsäuren in PAe beruhen. Auch nach WENGER (28. Jahresbericht der BERNIschen Molkereischule Rütti-Zollikofen. 1915. S. 67) eignet sich Ä. am besten zum Ausziehen des Käse fettes. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **32**. 354—58. 15/10. [12/8.] Schweiz Milchwirtsch. u. Bakteriolog. Anst. Liebefeld-Bern [Vorstand: R. BURRI].) RÜHLE.

W. I. Baragiola, *Zur Beurteilung des Wermutweines.* Vf. weist an Hand eine kürzlich in der Staz. sperim. agrar. ital. **49**. 299—313 erschienenen Arbeit vo **F. Scurti** und **F. Tacchini** auf die Schwierigkeiten hin, welche dem Nahrungs mittelchemiker eine sichere Beurteilung von Wermutwein bereitet. Die genannte Autoren, welche über die Ergebnisse der Unters. von 142 Proben von einwand freien Wermutweinen piemontesischer Herkunft berichten, folgern, daß die all gemeine Zus. der Wermutweine je nach Art ihrer Herst. großen Schwankunge unterworfen ist. Gefunden wurde ein Alkoholgehalt von 12—19 Vol.-%, meisten aber ein solcher von 15—16%, ein Gesamtzuckergehalt von 51—207, meistens abe von 150—160 g, ein Gehalt an zuckerfreiem Extrakt von 11,2—54,0 g, ein Gesamt säuregehalt von 2—6,4 g, meistens aber von 3—4 g, ein Gehalt an flüchtigen SS von 0,24—2,22 g, ein Gehalt an nichtflüchtigen SS. von 0,6—5,7 g, ein Glycerin gehalt von 3—11,3 g, ein Aschengehalt von 0,60—3,62 g, meistens aber von 1,5—2 g

ine Aschenalkalität von 3,2—32,4 ccm n. S. pro l. (Schweiz. Apoth.-Ztg. f. Chem. . Pharm. **54**. 529—31. 28/9. Wädenswil.) DÜSTERBEHN.

E. Boit, *Über die Methylengrünreaktion des Harnes.* Fügt man zu 5 ccm Harn Tropfen einer Methylenblaulsg. 0,1 : 100, so tritt gewöhnlich eine Blaufärbung, n gewissen Fällen jedoch eine Grünfärbung des Harnes ein. Bei positiver Iethylengrünreaktion ist der Harn dunkelgelb bis dunkelrot gefärbt, leicht getrübt is trübe, selten klar. Er reagiert meist s., das spez. Gewicht liegt zwischen ,018 und 1,025. Schüttelt man den grüngefärbten Harn mit Ä., so bleibt letzterer arblos, während Chlf. sich blau färbt, und die überstehende Fl. eine noch stärkere rünfärbung annimmt. HCl u. KOH verwandeln die grüne Farbe in eine gelbraune. Auf Zusatz von NH_3 tritt allmählich eine gelbliche Färbung ein, und nur n der Oberfläche bleibt die Fl. grün. Durch kräftiges Schütteln mit Luft oder urch direkte Zuleitung von O wird die gelbliche Farbe wieder in Grün überführt. Der methylengrüne Harn läßt sich also unter Farbenwechsel durch NH_3 duzieren und O oxydieren. Eine positive Methylengrünreaktion wurde bei chweren Fällen von Lungentuberkulose in Kombination mit Tuberkulose des ehlkopfes oder des Darmes gefunden. Bei den meisten dieser Fälle bestand chon einige Zeit vorher hin und wieder eine positive Urochromogenreaktion oder aneben eine positive Diazoreaktion; bei fortschreitender Verschlechterung trat ann die Methylengrünreaktion hinzu. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1515. 24/10. avos. Sanator. Schatzalp.) BORINSKI.

A. Krieger, *Prüfung von Terpentinöl auf Reinheit.* Die Untersuchungsethoden für Terpentinöl beruhen auf der Einw. von SS., die mit *Bzn.*, *Bzl.* und *erpentinöl* verschieden reagieren. Nach der Salpetersäuremethode von MARCUSSON hem.-Ztg. **36**. 413; C. **1912**. I. 1865) bilden sich nach Einw. von HNO_3 bei erpentinöl in W. l. Nitroprodd., bei aromatischen Verbb. in W. unl. Verbb., ährend Bzn. unangriffen bleibt. Die Methode ist sehr umständlich. Bei Einw. n H_2SO_4 (Methode von HERZFELD) erhält man unschmelzbare oder fl. Schmieren, e nur schlecht weiter untersucht werden können. Anders gestalten sich die Verältnisse, wenn man die unangegriffenen Bestandteile durch Dampfdest. wiedergewinnt. Terpentinöl, Bzl. und Bzn. gehen mit W. über, wenn das Destillat das erfache Vol. der angewandten Ölmenge beträgt. Bei 20 ccm Öl müssen also ndestens 80 ccm abdestilliert werden. Zunächst wurde die Einw. von H_2SO_4 rschiedener Konz. unters. Zu 20 ccm Öl wurden 100 ccm S. gegeben und 10 15 Min. geschüttelt. Nach Zusatz von 200 ccm W. wurde mit Dampf destilliert. ach Einw. von Monohydrat erhält man bei Terpentinöl etwa 20 ccm einer schwarzen kfl. Abscheidung. Bei der Dampfdest. geht 1 ccm helles Öl über. Bei der eiten Sulfurierung und Dest. erhält man 0,3 ccm Öl. Bei Anwendung von 80 ccm nz. H_2SO_4 + 20 ccm W. ist der Befund der gleiche. H_2SO_4 1 : 1 wirkt nicht , d. h. man erhält bei der Dest. 20 ccm Öl. — 20 ccm Solventnaphtha I. und II. s Vertreter von *Bzl.*) ergaben nach Einw. von konz. H_2SO_4 und Dampfdest. ccm Ölabscheidung. Bei Verwendung von H_2SO_4 1,76 erhält man 19,5 ccm bscheidung. Durch die Behandlung mit H_2SO_4 1,76 wird also Terpentinöl fernt, während Bzl. erhalten bleibt. (*Bzl.*, *Toluol* und *Xylol* verhalten sich wie ventnaphtha.) — Sind *Terpentinöl*, *Bzl.* und *Bzn. nebeneinander* vorhanden, so ält man nach der beschriebenen Methode ein Gemisch von Bzl. und Bzn., die h zu trennen sind. Solventnaphtha geht bekanntlich bei Einw. von Oleum als foverb. in Lsg., die mit Wasserdampf nicht flüchtig ist. Läßt man 50 ccm SO_4 mit 8% SO_3 auf 20 ccm Solventnaphtha einwirken, so bildet sich eine Lsg., mit W. kein Öl abscheidet. — Trennung von Bzl. und Bzn.: Das nach

Entfernung von Terpentinöl entfallende Öl wird mit 10—15 ccm Oleum behandelt und das Prod. in W. gegossen. Sollte sich dabei Öl abscheiden, so wird es mit Dampf destilliert und als Bzn. in Rechnung gestellt. Hat sich kein Öl abgeschieden, so war Bzn. nicht vorhanden. Das bei Einw. von H_2SO_4 1,76 erhaltene Öl ist dann Bzl. Waren Bzl. und Bzn. vorhanden, so ergibt sich das Bzl. aus der Volumverminderung bei Einw. des Oleums, das Bzn. aus der Menge des zuletzt erhaltenen Öles. (Chem.-Ztg. **40**. 472—73. 27/5.) SCHÖNFELD.

E. W. Boughton, *Bestimmung der flüchtigen Verdünnungsmittel in Ölfirnis.* (Vgl. S. 605.) Unter Ölfirnis wird Firnis mit Gehalt an nicht flüchtigem Öl und Harz verstanden; Verdünnungsmittel sind Terpentinöl und Mineralöle (Petroleumdestillate) als Ersatz für dieses; unter flüchtigen solchen Mitteln werden diejenigen Bestandteile einer Farbe verstanden, die, mit Ausnahme von W., in einem Dampfstrome bei Atmosphärendruck flüchtig sind. Der Zweck der Arbeit war, die verschiedenen Verff. zur Best. der flüchtigen Verdünnungsmittel auf Genauigkeit und Handlichkeit miteinander zu vergleichen. Von den Verff. benutzt eines die Dampfdest., drei andere in verschiedener Ausführung das Ausstreichen des Firnisses auf ebene Flächen. Es zeigte sich, daß die Verff. für praktische Zwecke genügend genau sind und übereinstimmende Werte geben. Die Verflüchtigung des Verdünnungsmittels aus trocknenden Häutchen frisch zubereiteten Firnisses war praktisch vollständig in 2 Stdn. bei 30—35°. (Chem. News **114**. 75—77. 18/8.) RÜHLE.

W. Riegel, *Einiges über Ruhr und vorläufige Mitteilung eines einfachen Verfahrens zur Schnellfärbung von Ruhramöben zu diagnostischen Zwecken.* Wenn auch mit Sicherheit gesagt werden kann, daß in Deutschland keine Amöbenruhr herrscht, so muß doch mit Einzelfällen gerechnet werden. Es ist darum erforderlich, bei der Unters. von Ruhrfällen diese auch auf Ruhramöben auszudehnen. Es wird folgende Arbeitsweise empfohlen: 1 ccm einer Mansonlsg. (100 ccm kochendes dest. W., darin gelöst zuerst 5 g Borax, dann 2 g reines Methylenblau) wird im Reagensglas mit 10 ccm Chlf. ca. 1 Minute kräftig geschüttelt. Man hebert mit einer geschlossenen Pipette das unter der wss. Schicht befindliche Chlf. ab und filtriert es durch ein Papierfilter in ein Färbeschälchen. Der zu untersuchende Stuhl wird in dünner, gleichmäßiger Schicht auf ein Deckglas ausgestrichen, und zwar fl. und breiige Stühle ohne weiteres, solche von fester Beschaffenheit nach Verdünnung mit W. oder NaCl-Lsg. Die Deckgläser werden, die noch feuchte Schicht nach oben, in der Chloroformfarbstofflsg. untergetaucht. Nachdem die Schicht die Farbe gut angenommen hat, was meist 20—40 Sekunden dauert, wird das Deckglas herausgenommen und rasch, bevor es trocken geworden ist, mit einem Tropfen Paraffinöl eingeschlossen. Nach ca. 15 Minuten tritt eine starke Nachfärbung ein. Die eigentümlich rotviolette Färbung der Amöben und der Amöbenzysten tritt nur bei künstlicher, an roten Strahlen reicher Beleuchtung, z. B. elektrischem Glühlicht, hervor. Die Färbung kommt ferner nur dann zustande, wenn die Chloroformfarbstofflösung auf lebende oder frisch abgestorbene Zellen trifft. Zellen, die bereits einige Zeit abgestorben sind, färben sich nur noch schwach grüngrau. Die Färbung ist keine Dauerfärbung. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1493—95. 17/10. Bakteriolog. Untersuchungsstelle des Sanitätsamtes der Marinestation der Ostsee.) BORINSKI.

D. E. Tsakalotos und **S. Horsch**, *Untersuchungen über das Aspirin. IV. Erstarren des geschmolzenen oder gelösten Aspirins in konzentrischen Ringen.* (Vgl. D. E. TSAKALOTOS, S. 960.) Die l. c. beschriebenen stärkekornähnlichen Gebilde entstehen nicht nur beim Erstarren des vorsichtig geschmolzenen Aspirins, sondern

auch beim Verdunsten der verd. Lsgg. dieser Verb. in A., Aceton und vor allem in Methylalkohol, wobei aber das Zentrum eines derartigen Ringes in der Regel von einem prismatischen Krystall gebildet wird. Neben diesen Ringen und prismatischen Krystallen bildet das Aspirin bei der Abscheidung aus seinen Lsgg. auch baumartige Gebilde. An Stelle der Ringe konnten Vff. beim erstarrten Aspirin bisweilen schraubenförmige Gebilde beobachten. Diese verschiedenen Formen werden durch 6 Figuren im Text erläutert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 321—26. Sept. Athen. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Zucker, *Untersuchungsmethoden im Felde.* Zusammenstellung leicht ausführbarer, genauer Methoden zur Untersuchung von Harn, Magensaft, Stuhl, Speichel, Exsudaten, Transsudaten und Sputum. (Münch. med. Wchschr. **63**. 1440—41. 3/10.) BORINSKI.

Technische Chemie.

Arthur Lederer, *Die Fäulnisfähigkeit verunreinigter mit Kolloiden beladener Wässer.* Das Verf. von SPITTA und WELDERT (Mitteilungen aus der Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung u. Abwässerbeseitigung **1906**. Heft 6. S. 160) der Ermittlung der Fäulnisfähigkeit (relative Stabilities) mittels Methylenblau ist für kolloidhaltige Wässer nicht brauchbar, da der Farbstoff von den Kolloiden in größerer oder geringerer Menge adsorbiert und außer Rk. gesetzt wird. Vf. bestimmt zu dem Zwecke den Bedarf an Sauerstoff. Dazu nimmt man unter Ausschluß von Luft mehrere Proben des W. in verschließbaren Flaschen an Ort und Stelle, deren eine zur späteren Best. des Nitrit- und Nitratgehaltes mit Chlf. konserviert wird. Eine andere Flasche wird mit einer gewissen Menge frischen, nitrit- und nitratfreien W. bekannten O-Gehaltes oder mit einer gewogenen Menge Salpeter versetzt; zwei weitere Flaschen bleiben unverändert. Diese drei Flaschen werden 10 Tage lang bei 20° aufbewahrt. Dann wird in den beiden Flaschen, die ohne Zusatz von W. oder Salpeter geblieben waren, der verbliebene nutzbare O bestimmt u. in der dritten Flasche der Gehalt an Nitrit u. Nitrat. Der Unterschied zwischen dem anfänglich vorhandenen freien nutzbaren O, der an der Entnahmestelle bestimmt wird, und dem verbliebenen O gibt ein Maß für den biochemisch erforderlichen O-Bedarf. Es ist wichtig, zu beachten, daß Nitrite und Nitrate angegriffen werden, wenn freier O noch vorhanden ist. (Chemical Engineer **22**. Nr. 4; Chem. News **113**. 308—9. 30/6.) RÜHLE.

William H. Waggaman, *Die Erzeugung von Schwefelsäure und ein neues technisches Verfahren.* Zusammenfassende Besprechung der Erzeugung von Schwefelsäure in den Vereinigten Staaten in den Jahren 1911—1913, der technischen Verff. u. ihrer Herst. nach Ausführung und Wirksamkeit und einer neuen Abänderung des Kammerverf., das auf einem neuartigen Mischungsvorgange der in Rk. tretenden Gase beruht, derart, daß in der Kammer praktisch keine toten Räume entstehen. (Bull. 283. U. S. Dept. of Agric.; Chem. News **113**. 271—74. 9/6. 286—88. 16/6.) RÜHLE.

Hugo Petersen, *Die technische Entwicklung der Schwefelsäurefabrikation.* Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute. Es wird die Gewinnung der metallurgischen Schwefelsäure, im besonderen die Entw. der Röstöfen, sowie hauptsächlich das Kammerverf. behandelt. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ **13**. 397—406. 8/10. [18/6.*] Berlin-Steglitz.) BLOCH.

Richard Seligman und **Percy Williams**, *Eine Bemerkung über das Anlassen von Aluminium.* Die Löslichkeit von Al in HNO_3 wird stark beeinflußt von der Dauer und Höhe des Erhitzens (vgl. Vf. S. 637 u. 874, sowie LOWRY u. PARKER, Journ. Chem. Soc. London **107**. 1005; C. **1915**. II. 819). (Chem. News **113**. 267 bis 268. 9/6. [9/5.*].) RÜHLE.

S. S. Sadtler, *Kitte und Zemente.* Zusammenfassende Besprechung der Zus., Herst. und Verwendung solcher Mittel. (Chem. News **113**. 257—59. 2/6.) RÜHLE.

G. K. Burgess und **P. D. Merica**, *Einige ausländische Vorschriften für Eisenbahnmaterialien: Schienen, Räder, Achsen, Radreifen.* Es sollten Erhebungen angestellt werden, welche Vorschriften für die genannten Materialien in Europa erlassen worden sind, u. welche Prüfungen damit angestellt werden, sowie über Unfälle, die ebendort durch Fehler dieser Materialien verursacht worden sind. (Dept. of Commerce. Technologic Papers, Bureau of Standards. Nr. 61. 20/4. Sep. v. BURGESS. 11/10. 132 Seiten.) RÜHLE.

Edward F. Kern und **M. H. Merris**, *Das Rösten von Kupfer-Nickelsteinen.* Bei der Analyse Cu-Ni-haltiger Stoffe kann man *Cu u. Ni trennen*, indem man eine Lsg. des Stoffes, welche 3 ccm konz. H_2SO_4 auf 100 ccm Lsg. enthält, mit einem Stückchen Al-Band kocht; Cu wird gefällt, Ni bleibt in Lsg. — Beim *Erhitzen eines Gemisches von Nickelsulfid und Kupferoxyd* auf 525—600° bildet sich eine kleine Menge von $CuSO_4$ und $NiSO_4$. Oberhalb 650° bilden sich diese Sulfate nicht, sondern Cu_2S und Subsulfid; die B. von Cu_2S erfolgt um so schneller, je höher die Temp. *Nickelsubsulfid* ist eine stabile Verb.; beim Erhitzen desselben mit CuO findet keine Rk. statt. — Unterhalb 600° erfolgt das Rösten des Cu-Ni-Steines langsam. Oberhalb 730° wird der Stein teigig und ballt sich zu einer schwer oxydierbaren M. zusammen. Die Röstung ist schneller und vollständiger, wenn man zuerst eine Stunde unter Luftzutritt auf 450—500° erhitzt, bis sich die Steinteilchen mit einer Oxydschicht bedeckt haben, und dann die Temp. auf 675 bis 725° erhöht. Während des Röstens rührt man heftig um, um das Zusammenfritten der Teilchen zu verhindern. (Moniteur scient [5] **5**. I. 104—10. Mai 1915; The School of Mines Quarterly **35**. 1—21.) GROSCHUFF.

Richard Förg, *Studie über Lagermetalle.* Es wurden einige zur Gruppe der *Weißmetalle* gehörigen Lagermetalle des Handels untersucht, um eine Auswahl über ihre Verwendbarkeit zu treffen. Die Weißmetalle waren österreich.-ungarischer, deutscher, englischer u. französischer Herkunft, die Unters. erstreckte sich auf chemische Zus., thermische u. mikrographischen Befund, Struktur- u. Härtestudien, Einfluß von Gieß- u. Abkühlungstemp., des Umschmelzens, auf Seigerungserscheinungen, spez. Gewicht, Verschleißbarkeit und Zähigkeit. Die geprüften Metalle lassen sich in folgende Gruppen einteilen: 1. in Weißmetalle, welche nur aus dem System *Zinn-Antimon-Kupfer* bestehen und andere Beimengungen in derart geringem Grade enthalzen, daß man nur von Verunreinigungen sprechen kann (beste Weißmetallsorten), 2. in solche, welche außer diesen Komponenten noch *Quecksilber* enthalten, 3. in solche der ersten Gruppe, bei denen mehr oder weniger Zinn durch *Blei* ersetzt ist, und 4. in solche der Gruppe 1., bei welchen das Zinn teilweise durch *Zink* ersetzt ist. — Die thermische und mikrographische Unters. der ersten Gruppe ergibt bei Ätzung mit 4%ig. Salpetersäure-Alkohol folgendes: primär ausgeschiedene helle *Cu_3Sn-Nadeln*; der bei ihrer Abscheidung eintretende Haltepunkt liegt bei annähernd 375°. Sie bilden das Gerippe für die späteren Krystallisationen und verhindern bei genügend raschem Durchgang, bezw. Temperaturfall durch 375°

eine spätere Seigerung der sich sekundär bildenden *Antimon-Zinnverb.* Diese, der eigentliche typische Bestandteil des Weißmetalles, hat die Zus. *SbSn* und bildet hellglänzende, glatte Würfelflächen von nach der Schnelligkeit der Abkühlung verschiedener Größe. Sie stellt den härtesten Gefügebestandteil dar. Der Haltepunkt dürfte bei 300° liegen. (Auf ihr ruhen in erster Linie die reibenden Aggregate der Maschine; sie ist auch die Ursache, daß das Schmiermaterial überall hingelangen kann.) Die beiden Verbb. sind eingebettet in eine dunkle Grundmasse, welche als *ternäres Eutekticum mit überwiegendem Zinngehalt* die Restkrystallisation bei 235° bildet und den weichsten Gefügebestandteil vorstellt. Dieses Eutekticum scheint zweierlei Art zu sein, indem man teilweise scharf begrenzte, große Flächen findet, welche verschieden gefärbt sind. Ein zur Vergrößerung der Plastizität vorhandener Quecksilbergehalt hat die Haltepunkte durch Amalgamierung undeutlich gemacht. Ein Quecksilberzusatz wirkt nachteilig, verschmierend, verteuernd, nicht ungefährlich, u. der Hg-Gehalt ändert sich beim Umgießen. — Bei einem anderen Weißmetall zeigt die langsam abgekühlte Schmelze einen neuen Gefügebestandteil, das *β-Peritekticum*, als graue Nadeln.

Entsprechend den vier Bestandteilen wurden nachstehende Haltepunkte ermittelt: 419° Ausscheidung der harten Nadeln Cu_3Sn, 326° Ausscheidung der harten Würfel SbSn, 248° Ausscheidung des Peritekticums, 234° ternäres Eutekticum mit überwiegendem Zinngehalt (etwa 90%). — Ein anderes Weißmetall ergab Haltepunkte bei 416° (Cu_3Sn), 288° (nadelige, dunkle, zinkreiche Mischkrystalle, um die Primärkrystalle als Krystallisationszentren herumgelagert), 219° (ternäres Peritekticum) u. 205° (binäres Eutekticum Zinn-Zink mit vorwiegendem Zinngehalt; weichster Gefügebestandteil). — Die Anwesenheit von *Blei* macht sich durch geringe Erniedrigung der Härte und der Schmelztemp. bemerkbar; es findet sich bei hochprozentigen Weißmetallen (geringer Zusatz von Blei) nur im Eutekticum, bei größerem Bleizusatz als neuer, nach der Ätzung mit 4%ig. HNO_3-Alkohol schwarz erscheinender Bestandteil, der die Härte des Weißmetalles erniedrigt. Bei niedrigprozentigen besteht die Grundmasse aus dem bleireichen ternären Eutekticum (mit etwa 80% Blei) mit einzelnen Bleiausscheidungen. — Weißmetalle, bei welchen das Zinn teilweise durch *Zink* ersetzt ist, sind bei meist sehr niedrigem Kupferzusatz als ternäres System Zinn-Zink-Antimon anzusehen. Ist Zink Hauptbestandteil, so haben sie als primäre Ausscheidung eine harte intermediäre Zink-Antimon-Krystallart, sekundär ebenfalls harte α-Krystalle des Systems Zinn-Antimon (Sb mit etwa 10% Sn) und alles in einem ternären Eutekticum. Sie werden in der Praxis wenig benutzt. Ist Zinn Hauptbestandteil, so haben sie meist weniger als 10% Sb, welches in einem ternären Eutekticum enthalten ist. Solche Weißmetalle stellen im Prinzip binäre Systeme von Zinn-Zink vor, welche aber außer dem binären Eutekticum mit etwa 90% Zinn noch ein ternäres Eutekticum Zinn-Zink-Antimon eigen. Hier sind weiche Krystalle in einer harten Grundmasse, was gegen die theoretischen Prinzipien über die modernen Anschauungen von Lagerweißmetallen verstößt.

Die Gießtemperatur ist auf das Resultat des Gusses so lange ohne Belang, als nicht durch Verbrennen einzelner Bestandteile die chemische Zus. geändert wird. Doch sind schon, um Oxydationen zu vermeiden, die Gießtempp. nicht allzuhoch zu wählen. Die Abkühlung soll möglichst rasch erfolgen, damit man härteres Material mit möglichst gleichen Abscheidungen erhält. Das Umschmelzen verursacht bei zinkhaltigen Weißmetallen einen bedeutenden Zinkabbrand. Die Härtezahl ist abhängig von der chemischen Zus. Größere Sb- und Cu-Zusätze bedingen größere Härte, aber auch größere Sprödigkeit. Auch durch Steigerung der Abkühlungsgeschwindigkeit wird die Härte wesentlich vergrößert.

Im Endergebnis bezeichnet der Vf. als am besten von den untersuchten Weiß-

metallen ein solches von der Zus. 84 Sn + 10 Sb + 5 Cu + 1 Pb; Härte 25, $D.^{15}$ 7,432; bezw. alle ähnlich zusammengesetzten Lagermetalle des Systems Kupfer-Antimon-Zinn, welche vor den Hg- u. Zn-haltigen Metallen folgende Vorzüge aufweisen: 1. ihre chemischen und mechanischen Eigenschaften ändern sich selbst durch mehrfaches Umschmelzen nicht; etwa bei sehr oft verwendeten Metallen auftretende Zinnsäurefäden oder -krystalle bleiben ohne Einfluß auf die Güte, solange die Festigkeit nicht zu sehr leidet. Sie zeigen selbst bei sehr langsamer Abkühlung keine Neigung zur Seigerung dank der schon bei verhältnismäßig hoher Temp. auskrystallierenden Cu-Sn-Verb. Sie schmieren nicht, da die harten, elastisch gelagerten Aggregate aus dem weichen Eutektikum herausragen. Es liegen die FF. 30—40° höher als bei den zinkhaltigen Metallen, die Gefahr des Ausschmelzens ist daher um 20% geringer. Lunkerbildung ist nicht zu erwarten. Ausschuß wegen zu hoher Sprödigkeit ist nicht so leicht möglich, wie bei den Hg-haltigen Metallen. Die Herst. und Einhaltung der gleichen Zus. ist einfacher als bei allen anderen Weißmetallen. (Internat. Ztschr. f. Metallographie **1916**. 68—94. [16/8.] Chem. Lab. K. K. Seearsenal.) BLOCH.

C. M. Whittaker, *Die britische Teerfarbenindustrie und ihre Schwierigkeiten zur Kriegszeit.* Nach kurzer Besprechung der Verhältnisse der deutschen Teerfarbenindustrie geht Vf. auf die Hemmnisse ein, die sich der englischen Teerfarbenindustrie bisher und noch jetzt entgegengestellt haben, deren wichtigstes der große Mangel an erfahrenen Chemikern ist. Weiterhin werden die für die Teerfarbenindustrie wichtigsten Chemikalien (SS. und Teerprodd.), Zwischenprodd. und Farbstoffe zusammenfassend erörtert. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 783—88. 31/7. [20/7.*].) RÜHLE.

W. Zänker, *Der Schwefel beim Färben mit Schwefelfarbstoffen.* (Vgl. S. 286.) Vf. diskutiert die ERDMANNsche Auffassung der *chromophoren Gruppe der Schwefelfarbstoffe.* ERDMANNs Annahme der beiderseits an C gebundenen *Thiozon*gruppe als chromophorer Gruppe der Schwefelfarbstoffe bedarf der Berichtigung. So kann der S des bei energischer Reduktion mit Zinkstaub in saurer Lsg. entwickelten H_2S nicht aus einem vollständigen Zerfall des Chromophors herrühren, da große Mengen des Gases frei werden können ohne wesentliche Änderung der Nuance der Färbung. Jedenfalls steht das Verschwinden der Färbung in keinem Zusammenhang mit der H_2S-Entw. Auch die *B. von H_2SO_4 bei der Autoxydation der Farbstoffe* an der Luft kann nicht auf den Zerfall des Chromophors zurückgeführt werden.

Nach Verss. des Vfs. ist es möglich, mit dem durch Erhitzen auf 160° vom *labilen S* befreiten swl. Farbstoff durch Zusatz von Na_2S fast genau solche Färbungen zu erhalten wie vorher. Der Chromophor wird erst bei stärkerer Oxydation (durch Chlorkalk) zerstört und in demselben Maße die Entfärbung ohne Rückbildungsmöglichkeit für den Farbstoff. Der reaktionsfähige S kann nicht nur durch Oxydation, sondern auch durch eine Nachbehandlung mit geringen Mengen *Phenylhydrazin* entfernt werden. Vf. schließt aus seinen Verss., daß nicht das Thiozon oder Polythiozon, d. h. eine Kette von 3 oder mehr S-Atomen den Chromophor bildet, sondern daß hierzu schon 2 beiderseits an C gebundene S-Atome genügen. Dem Chromophor dürfte also die Konstitution —C—S—S—C— zukommen. Er besitzt schon ein deutliches Färbevermögen für ungebeizte Baumwolle. Durch die Ggw. weiterer S-Atome, wie sie im Thiozon in lose gebundenem Zustande zwischen schon vorhandenen S-Atomen stehen, prägt sich der chromophore und vielleicht auch auxochrome Charakter dieser Atomgruppe nur noch deutlicher aus, das Färbevermögen und die Löslichkeit der Farbstoffe werden verbessert. Die Veränderungen in den Eigenschaften dieser Farbstoffe werden durch den kolloidalen Zustand, in

lem sich dieser S und damit auch der Farbstoff befindet, bedingt. In den chwarzen Schwefelfarbstoffen handelt es sich also um eine kolloidale Lsg. oder ehr feine Verteilung des S in dem eigentlichen Farbkörper, die durch eine sehr abile Thiozon- oder polythiozonartige Bindung an den eigentlichen Chromophor ereichtert und unterstützt wird. Der festgebundene, weniger reaktionsfähige S ist ls der Chromophor- oder Konstitutions-S anzusehen. Er ist zur B. von H_2SO_4 urch Luftoxydation nicht befähigt. (Färber-Ztg. **27**. 273—75. 15/5. 289—93. 1/10.)
SCHÖNFELD.

Ludwig Berend, *In Spiritus lösliche Kunstharze.* In einer Besprechung der rbeit von KÜHL (Chem. Ind. **37**. 559; C. **1914**. II. 1486) vertritt Vf. die Ansicht, aß durch dessen Arbeiten die Lösung der Frage einer Verwendungsmöglichkeit er Phenolaldehydharze in der Lackindustrie nicht gefördert sei; in der Antwort eilt **Kühl** mit, daß seine Erfindung nur die einfache Gewinnung spirituslöslicher unstharze aus Kresol, Formaldehyd und Casein betrifft. (Farbenzeitung **20**. 411 is 412. 16/1. 1915.) FÖRSTER.

M. Sackheim, *Chemie des Kautschuks und der Guttapercha.* Bericht über die n den Jahren 1914/15 erschienenen wissenschaftlichen und wissenschaftlich-techischen Arbeiten. (Gummi-Zeitung **30**. 950—53. 4/8. 971—72. 11/8. 990—92. 18/8. 016—17. 25/8. 1032—34. 1/9.) ALEXANDER.

E. Jacobi-Siesmayer, *Künstliche plastische Massen.* Ganz allgemein gehaltene etrachtung darüber. (Umschau **1916**. 405—8. 20/9.) PFLÜCKE.

John E. Teeple, *Verschwenderische Ausnutzung von Fichtenholz.* Zusammenassende Besprechung der Entw. der trocknen Dest. von Fichtenholz, der Erzeugisse und Hinweise, wie die Industrie in Zukunft Verbesserung bei den Verff. einühren kann. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. Nr. 11; Chem. News **114**. 123 is 125. 8/9.) RÜHLE.

Henry E. Armstrong, *Sparsamkeit mit Brennstoffen: Staatliche Beaufsichtigung rforderlich.* Vf. bespricht entsprechend seinen früheren Darlegungen (S. 283 und ourn. Soc. Chem. Ind. **35**. 220; C. **1916**. I. 1102) kurz zusammenfassend die Lage n England, unter besonderem Hinweis auf das Erfordernis größter Sparsamkeit. Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 765—67. 31/7. [19/7.*].) RÜHLE.

Thomas James Drakeley, *Der Einfluß von Eisenpyriten auf die Oxydation er Kohle.* Um den Einfluß von *Pyrit* auf die *Selbstentzündlichkeit der Kohle* festustellen, wurde ein Gemisch von Kohle und Pyrit in einem von einem Dampfmantel umgebenen Glasrohr der Einw. eines feuchten Luftstromes ausgesetzt und ie Menge des hierbei entstandenen CO_2 mit der aus Kohle allein unter gleichen edingungen erhaltenen verglichen. Pyrit wird unter diesen Umständen zu Ferriulfat oxydiert, im Gemisch mit Kohle entsteht hauptsächlich Ferrosulfat bei mehr nverändertem Pyrit. Die CO_2-Menge ist in Ggw. von Pyrit erheblich größer. on den Oxydationsprodd. des Pyrits erhöht Ferrosulfat die CO_2-Menge, während $_2SO_4$ ohne Einfluß ist. Für dieselben Materialien wurde die Absorption des Luftauerstoffs aus der Druckverminderung in geschlossenen Gefäßen gemessen, wobei as entstehende CO_2 durch Kalk absorbiert wurde; es ergab sich, daß Pyrit die -Absorption der Kohle nur anfänglich steigert. Nach diesen Verss. hat Pyrit nur nen geringen, aber doch merklichen Einfluß auf die Oxydation der Kohle. (Journ. hem. Soc. London **109**. 723—33. August. [9/5.] Wigan. Mining and Technical ollege. Chem. Abt.) FRANZ.

Charles Moureu und **Adolphe Lepape**, *Die seltenen Gase der schlagenden Wetter.* Vff. geben einen ausführlichen, zusammenfassenden Bericht über ihre Arbeiten über die *seltenen Gase* in den *schlagenden Wettern* u. den *Steinkohlen.* Über die Ergebnisse ist nach früheren Veröffentlichungen schon referiert worden; s. C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 847. 1043; **158**. 598. 839; C. **1912**. I. 162; **1914**. I. 1457. 1776. (Ann. Chim. [9] **4**. 137—57. Sept./Okt. 1915; **5**. 5—51. Jan./Febr. 225 bis 257. Mai/Juni 1916.) BUGGE.

Aimé Pictet und **I. Lerczynska**, *Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Petroleum.* (Vgl. PICTET und BOUVIER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 926; C. **1915**. II. 248.) Wird Petroleum (Leuchtpetroleum, Maschinenöl) mit wasserfreiem $AlCl_3$, am besten in einer Menge von 10%, erhitzt, so zerfällt es in leichtflüchtige, benzinähnliche KW-stoffe und feste, asphaltähnliche Prodd. Das Mengenverhältnis der einzelnen Fraktionen hängt wesentlich von der Natur und Herkunft des verwendeten Petroleums ab. Wie das $AlCl_3$ reagieren auch das $FeCl_2$ u. $FeCl_3$, aber erst bei höherer Temp. und weniger vollständig. — Eingehender studiert wurde das zwischen 40 u. 140° sd. *Benzin* und der *Asphalt* aus Schmieröl, D. 0,907, Kp. oberhalb 300°, von Baku. Das Bzn. bildete eine farblose, nicht fluorescierende, angenehm äth. riechende, auch ohne Docht leicht entzündliche Fl., D. etwa 0,72, beständig in der Kälte gegen $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. Besteht aus gesättigten KW-stoffen (84,45% C, 15,44% H, Verbrennungswärme 11386 Cal.). Der bis 90° sd. Anteil des Bzn. bestand aus Hexanen und Heptanen, der Formel C_nH_{2n+2}, der höher sd. Anteil aus Cyclanen der Formel C_nH_{2n} und zwar aus den Gliedern C_7H_{14} bis $C_{11}H_{22}$. Die KW-stoffe C_nH_{2n+2} machten etwa 35%, die KW-stoffe C_nH_{2n} (C_7H_{14} u. C_8H_{16}) etwa 65% des Bzn. aus.

Der durch h. W. vom $AlCl_3$ befreite, feste Rückstand bildete je nach der Natur des verwendeten Petroleums eine zusammenhängende, schwarze, glanzlose M. von muscheligem Bruch, welche in sd. W. schm., oder ein grauschwarzes, zerreibliches, glänzendes, auf dem Wasserbade nicht schm. Pulver. Der aus Petroleum von Baku gewonnene Rückstand gehörte zu den letzteren Prodd.; er war teilweise l. in A., Ä., Bzl. und PAe., völlig l. in Chlf., entfärbte $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lsg. sofort und besaß die Zus. C_nH_n. Beim Erhitzen über 400° zers. sich diese asphaltartige Substanz unter Entw. brennbarer Gase und einer teerigen, zwischen 80 u. 350° sd. Fl., welche $KMnO_4$ entfärbte, aber weder Bzl., noch Toluol, Naphthalin und Anthracen enthielt.

Vff. erklären diese Einw. des $AlCl_3$ auf das Petroleum mit einer Abspaltung der Seitenketten der gesättigten Naphthene, worauf diese Seitenketten zusammen mit einem gleichzeitig abgespaltenen H-Atom einen gesättigten, aliphatischen KW-stoff bilden oder aber sich miteinander zu einem solchen vereinigen. Das andere Prod. dieser Zers., ein Cyclen, polymerisiert oder kondensiert sich sodann zu schwerflüchtigen, festen, H-armen, asphaltähnlichen Prodd. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 326—34. Sept. [24/7.] Genf. Lab. f. org. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

W. H. Coleman, *Der Einfluß des europäischen Krieges auf die Teerdestillationsindustrie.* Angaben über die Einw. auf die Preise der wichtigsten Prodd. und über die Zunahme der Teerdestillationsanlagen in England. Zum Schlusse wird empfohlen, der Teerindustrie umfassendere wissenschaftliche Bearbeitung zu widmen, als bisher, und Vorschläge, wie und wo diese Arbeit am besten einzusetzen habe, gemacht. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 776—79. 31/7. [20/7.*].) RÜHLE.

G. P. Lishman, *Neuere Verbesserungen bei der Gewinnung von Nebenprodukten im Koksofenbetriebe.* Die Erörterungen betreffen in der Hauptsache den weiteren

Ersatz von Handarbeit durch maschinelle Einrichtungen als Folge der hohen Arbeitslöhne. Wichtige Verbesserungen in Anlagen zur Gewinnung von Nebenprodd. sind in den letzten Jahren in England nicht zu verzeichnen. Zwei Verff. zur Gewinnung von *Benzol* und anderen Nebenprodd., das eine der SEMAT SOLVAY Co. (MARRs Patent), das andere der COLLIN Co. gehörig, werden kurz in ihren Grundzügen besprochen; beide sind abgeänderte Mont Cenis Verff. (Journ. Soc. Chem. Ind. **35**. 767—70. 31/7. [19/7.*].) RÜHLE.

F. W. Hardwick und **L. T. O'Shea**, *Über die Geschichte der Sicherheitslampe.* Zusammenfassende Darst. der geschichtlichen Entw. der Grubenlampen. (Chem. News **113**. 278—81. 16/6.) RÜHLE.

Die Lage *der italienischen Gasindustrie während des Krieges.* (Vgl. S. 1081.) Es werden die schwierigen Verhältnisse in der Gasindustrie Italiens, die durch den Krieg hervorgerufen wurden, geschildert. (Journ. f. Gasbeleuchtung **59**. 126. 12/8.) PFLÜCKE.

A. Gröger, *Die Entwicklung der Gasbeleuchtung.* Rückblick über die geschichtliche Entw. der Gasbeleuchtung. (Österr. Chem.-Ztg. **19**. 195—200. 15/10. Brünn.) PFLÜCKE.

Richard Förg, *Der Initialimpuls. Eine Studie über moderne Sprengkapseln.* Unters. über verschiedenes Verhalten der bisher gebräuchlichen Sprengkapselsorten (Knallquecksilbersprengkapsel, Trotylsprengkapsel und Bleiazidtetrylsprengkapsel) über ihr verschiedenes Verhalten, hauptsächlich hinsichtlich der Initiierfähigkeit, des Baues, der Zus., natürlichen Feuchtigkeit, des Wasserabsorptionsvermögens, der TRAUZLschen Bleiböllerprobe, Brisanzprobe, Sensibilitätsprüfungen, Arbeitsleistung, Detonationsübertragung, Dauererwärmung, Feuchtigkeitseinfluß, Lichtempfindlichkeit, des calorischen Effekts, der entbundenen Gasmenge, Gaszus. u. Bleiplattenprobe. (Mitteil. über Gegenstände d. Artillerie- u. Geniewesens **1916**. 35 SS. 6/8. 1916. [Dez. 1915.] Pola.) BLOCH.

Hanns Günther, *Das Sprengen mit flüssiger Luft.* Kurze Besprechung des *Marsit- und Kowastitverf.*, sowie eines französischen Verf. zur Sprengung mit fl. Luft. (Umschau **20**. 463—65. 10/6.) BLOCH.

Franz Schäfer, *Das Heizungsproblem nach dem Kriege.* Vf. bespricht die von JHLEMANN, BESEMFELDER und NAUMANN (vgl. Chem.-Ztg. **40**. 285; C. **1916**. I. 12) gemachten Vorschläge zur wirtschaftlichen Ausnutzung der Kohle. Die Anregungen dieser Vff. sind bereits vor recht langer Zeit erörtert worden und haben sich zum Teil als praktisch unausführbar erwiesen. (Chem.-Ztg. **40**. 469—71. 27/5. Dessau.) SCHÖNFELD.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 294931 vom 9/12. 1915. [28/10. 1916.]
(Zus.-Pat. zu Nr. 291021; C. **1916**. I. 776.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von schwarzen Färbungen auf Wolle.* Die Wolle wird mit Sgg. von Sulfosäuren des symmetrischen Di-β-naphtyl-4,4^1-diaminodiphenylamins

und seiner Substitutionsprodukte unter Zusatz von Säuren behandelt u. hierauf in demselben oder in besonderem Bade mit Oxydationsmitteln, wie Chromaten, Bichromaten oder Chromsäure, mit oder ohne Zusatz von Säuren oder Salzen, zu den Färbungen oxydiert.

Kl. 8m. Nr. 295272 vom 27/4. 1916. [11/11. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 291009; C. **1916**. I. 776.)

(Die Priorität der schweizerischen Anmeldung vom 13/2. 1915 ist beansprucht.)

Gebr. Schmid, Basel, Schweiz, *Verfahren zum Beschweren von Seide.* Es werden an Stelle der Chlorzinkbäder Chlorzinnbäder verwendet, die Seide oder Seidenraupenpuppen oder dergl. aufgelöst enthalten.

Kl. 8m. Nr. 295354 vom 8/7. 1915. [15/11. 1916].

Stolle & Kopke, Chemische Fabrik, Rumburg, Böhmen, *Verfahren zur Herstellung echter Färbungen und Drucke* durch Behandlung mit Chromverbindungen, darin bestehend, daß man zur Erzielung einer hinreichenden Oxydationswirkung (bei den Bedarf der Lackbildung nicht überschreitenden Chrommengen) statt reiner Chromate Mischungen davon mit geeigneten Persalzen, in erster Linie Persulfaten und Perboraten, verwendet.

Kl. 10b. Nr. 295296 vom 3/7. 1914. [13/11. 1916].

Peter Schröder, Hamburg, *Verfahren zur Behandlung von Braunkohle aller Art.* Wenn man die Kohle mehr oder weniger vermahlt und mit W. vermischt, sodann die Kohle-Wassermischung in einem Druckgefäß mit starker Rührvorrichtung u. mit überhitztem Dampf bis zu etwa 5—30 Atmosphären bearbeitet u. nachher das Gemisch mit größeren Mengen W. verdünnt, bleiben die Kohlebitumenteilchen in der verd. Lsg. in schwebendem Zustande. Wenn man diese Fl. in hohen Türmen stehen läßt, so setzen sich alle unl. Asche- u. Kohleteilchen auf den Boden nieder. Die l. oder schwebenden Bestandteile können von oben abgezogen werden. In diesen flüssigen Bestandteilen befinden sich die Bitumenteilchen der Braunkohle zusammen mit wasserl. Salzen, fast rein von aller nicht in W. l. Asche. Wenn man auf diese Lsg. eine S. einwirken läßt, z. B. Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure, so werden die Bitumenteilchen niedergeschlagen. Aus dem abgetrennten Nd. erzielt man hochheizwertige Braunkohle oder, wenn das Prod. verschwelt wird, eine sehr hohe Ausbeute von Schwel- und Teerprodd.

Kl. 80b. Nr. 295093 vom 5/11. 1915. [3/11. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 294162; C. **1916**. II. 710.)

Wilhelm Reiner, Berlin-Tempelhof, *Straßenbelag aus Ton und Bitumen, der auch ohne Unterbettung verwendbar ist*, gekennzeichnet durch einen an die Stelle des Torfes tretenden Zusatz von fein verteilten organischen Stoffen, wie Knochenmehl, Holzmehl, Strohmehl.

Kl. 80b. Nr. 295123 vom 14/12. 1913. [6/11. 1916].

Eugen Müller und **Ernst Eichert**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung eines Magnesiazementes*, dadurch gekennzeichnet, daß gebrannte Magnesia und trockener ungebrannter Ton unter guter Mischung miteinander fein gemahlen und vor der Verwendung mit der notwendigen Wassermenge angerührt werden.

Schluß der Redaktion: den 11. Dezember 1916.

REGISTER.

87. Jahrgang (5. Folge. 20. Jahrgang) 1916 II.

Ein * hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein [] Buch.

I. Autoren-Register.

bderhalden (E.), Verdauungskraft des Magensaftes von Rana esculenta 407.
bderhalden (E.) u. Eichwald (E.), Synthese von optisch-inaktivem Diaminoglycerin 789.
belin (I.), Kohlenhydratstoffwechsel an der überlebenden Kaninchenleber 98.
berson (J. H.), Sogenannte physiologisch saure u. alkalische Salze u. ihre Bedeutung für die Erklärung der „Bodenkrankheiten" 948.
bl (L.), siehe: Richardsen (A.).
cél (D.), Nachw. u. Best. der Nitrate u. Nitrite in Fleisch- u. Wurstwaren 347.
cree (S. F.), siehe: Chandler (J.).
dam (H.), siehe: Harries (C.).
dams (E. Q.), Beziehungen zwischen den Konstanten zweibasischer Säuren u. amphoterer Elektrolyte 1103.
ddis (T.) u. Watanabe (C. K.), Geschwindigkeit der Harnstoffausscheidung. Kritik der Gesetze von Ambard u. Weill 748.
ddy (C. W.) u. Macbeth (A. K.), Rk. der Alkylnitrite mit Pyridin u. Chinolin 1164. — Trimethyl- u. Triäthylsulfoniumnitrit 1117.
dler (L.), Unterss. über die Entstehung der Amphibienneotenie. Zugleich ein Beitrag zur Physiologie der Amphibienschilddrüse 149. — Gewinnung von Phytase aus Malz 404. — Ammoniakbest. nach der Borsäuremethode 601. — Tennen-, Trommel- u. Kropffkastenmalz 701.
Adriani (W.), siehe: Filippo (J. D.).
Afanassjewski (I.), Oxydation der 6,7-Ölsäure u. der 6,7-Elaidinsäure mit Permanganat in alkal. Lsg. u. mit Caroschem Reagens 377.
Agcaoili (F.), siehe: Brill (H. C.).
Agnoletti (G.), Ammoniak u. die Aminosäuren des Magen- u. Dünndarminhalts bei ausschließlich pflanzlicher Nahrung 1043.
Aguilar (R. H.), siehe: Heise (G. W.); King (A. E. W.).
Ahlborn (G. H.), siehe: Mc Collum (B.).
Aitchison (L.), Einw. von H_2SO_4 auf Stahllegierungen 375. — Einfluß der Zus. auf die Korrosion des Stahls 700.
Aktiebolaget Astra Apotekarnes Kemiska Fabriker, Kohlenhydratphosphorsäureester 617*.
Aktiebolaget Kolloid i Likvidation, Haltbare kolloidale Lösungen 1093*.
Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Darst. von halogenhaltigen Derivv. des Glycinamids 207*. — Farbstoffe der Acridinreihe 246*. — Nitrile 288*. — Chlorderivv. der Anthrachinonreihe 289*. — Aminoanthrachinonsulfo- u. carbonsäuren 291*. — Schwefelfarbstoffe 293*. 441*. — Grüne substantive Triazofarbstoffe 437*. — Entwicklerfarbstoffe 440*. — Walkechte gelbe Disazofarbstoffe für Wolle 441*. — Chromierbare o-Oxydisazofarbstoffe 533*. — Trisazofarbstoffe 533*. — Diazotierbare Trisazofarbstoffe 534*.
Aktien-Gesellschaft Weser, Frisch-

wasser aus Seewasser durch Verdampfung des Seewassers 294*.
Albert (A.), Cyanhydrine u. Säureamide 384.
Albert (K.), siehe: Chemische Fabriken Kurt Albert.
Albertosi (A.), Therm. Ausdehnungsgesetz der Flüss. 543.
Albu (A.), Therapeut. Erfahrungen mit einem Glycerinersatzmittel 73.
Alexander (J.), Verf., zerkleinertes Pech lagerungs- u. versandfähig zu machen 359*.
Allard (H. A.), Eigenschaften des Virus der Mosaikkrankheit des Tabaks 940.
Allessandri (L.), siehe: Angeli (A.).
Almström (G. K.), Über einige Pyrrolabkömmlinge 139.
Alpers (K.), Gewinnung von Öl aus Steinobstkernen 776. 777.
Alther, Glycerit? 345.
Altpeter (H.), Herst. metallischer Überzüge auf Flußeisen- u. Stahldrähten, deren Verzinkung u. Verzinnung 611.
Alway (F. J.) u. Russel (J. C.), Verwendung des Feuchtigkeitsäquivalentes zur indirekten Best. des hygroskopischen Koeffizienten 1066.
Amann (J.), Abwehrfermente des Organismus u. Rk. von Abderhalden 79. — Best. der Polypeptide u. Aminosäuren im Blut 430.
Amberger (C.), Hydrosole des Hg u. seiner Stoffverbb. 305. — Nachw. von Talg u. gehärteten Fetten in Butterfett 351.
Ambronn (H.), Zusammenwirken von Stäbchendoppelbrechung u. Eigendoppelbrechung 213. 541.
Ames (J. W.) u. Schollenberger (C. J.), Best. des Kalkbedürfnisses 239.
Amsler (C.), Calciumchlorid gegen Zahncaries 73.
Ancker (F.), Kalidüngungsverss. zu Hopfen 765.
Anderson (E.), siehe: Nestell (R. J.).
Anderson (G.), Nachweis der Blausäure 845. — Reinigeranlagen zur Entfernung des H_2S aus dem Steinkohlengase 1091.
Anderson (L.), siehe: Cohen (J. B.).
Anderson (R. P.), Spezifische Absorption alkal. Pyrrogallollösung in verschiedenen Pipetten 198. — Spezialpipetten zum Gebrauche alkal. Pyrrogallollösung 363.
Anderson (R. P.) u. Biederman (W.), Reagenzien für die Gasanalyse. Phosphor in Lösung 199.
André (G.), Verdrängung des in gewissen Gesteinen enthaltenen Kalis u. der Phosphorsäure durch einige als Dünger benutzte Substanzen 107. — Beziehungen zwischen der Ggw. von Mg in den Blättern u. der Assimilationstätigkeit 231. 745.
Angeli (A.), Konstitution der Azoxyverbb. 398. — Konfiguration einiger Glyoxime 795.
Angeli (A.) u. Alessandri (L.), Pyrrolschwarz 735.
Angibeau, siehe: Bierry (H.).
Anschütz (R.), Bedeutung der Chemie für den Weltkrieg [966].
Anthes (E.), siehe: Staudinger (H.).
Aoyama (S.), siehe: Ogawa (M.).
Appelius (W.) u. Schmidt (R.), Best. der Basizität von Chromextrakten u. Chrombrühen 109.
Applebaum (S. B.), Mangan in Grundwasser u. seine Entfernung 164.
Arbusow (A.) u. Iwanow (A.), Atomare Refraktion des Phosphors in einigen organ. phosphorhaltigen Verbb. 308.
Armstrong (H. E.), Verb. der Interessen der angewandten u. reinen Chemie in einer staatlichen Zusammenfassung 283. — Sparsamkeit mit Brennstoffen; Staatliche Beaufsichtigung 1201.
Arnd (T.), Mikrobiologie unkultivierter u. kultivierter Hochmoore 197. — Schädliche Stickstoffumsetzungen in Hochmoorböden als Folge der Wrkgg. starker Kalkgaben 237.
Arndt (K.), Anorgan. Elektrochemie 713. — Elektrochemie 1915 852.
Arneth, Zur Behandlung der Cholera 590.
Arnheim (F.), Erfahrungen mit dem Dauerhefepräparat Biozyme 1058.
Arnold (J. O.), Beziehungen zwischen der Schneidfähigkeit von Werkzeugstählen u. ihrer Brinell- oder Skleroskophärte 1083.
Arnold (W.), Nachprüfung des L. W. Winklerschen Bromaddierungsverfahrens 431. — Bömersche Schmelzpunktdifferenzverff. 431.
Arnoldi (W.), Verh. des Blutzuckers bei CO_2-Bädern 187.
Arpin, siehe: Lindet.
Arrhenius (S. A.), Quantitative Laws in Biological Chemistry [442].
Artini (E.), Krystallgehalt des α-Trinitrotoluols 127.
Artis (B.) u. Maxwell (H. L.), Barium in Tabak u. anderen Pflanzen 1167.
Asher (L.), Physiolog. Wirkungen des Schilddrüsensekretes; ihr Nachweis 669.
Asher (L.) u. Kakehi (S.), Unterss. über die Wirkungsweise von Schilddrüsensekret auf das überlebende Herz von normalen u. schilddrüsenlosen Tieren 830.
Asher (L.) u. Richardson (H. B.),

Wirkung innerer Sekrete, von Schilddrüsensekret u. Adrenalin, auf das überlebende Säugetierherz 830.
Astruc (A.), siehe: Fonzes-Diacon; Jadin (F.).
Astruc (A.) u. Canals (E.), Einfluß des A. auf das Erstarren des Gipses 3.
Astruc (A.) u. Callaudaux (R.), Analysen von Weinen 756.
Atkins (W. R. G.), siehe: Wilson (E. G.).
Aubry (A.), Radium u. seine Therapie 106. — siehe: Bourquelot (E.).
Auerbach (J.), Die Physik im Kriege [442].
Aust (E.), siehe: Braun (J. von).
Auwers (K. von), Zur Kenntnis der aus Phenolen u. Chlf. entstehenden hydroaromat. Ketone u. ihre Umwandlungen 1147.
Auwers (K. von) u. Hilliger (E.), o- u. p-Oxyhydrindon 1151.
Averitt (S. D.), s.: Blumenthal (P. L.).
Awerkiew (N.), s.: Pissarshewski (L.).
Ayers (S. H.), siehe: Thom (C.).
Ayres (E. E.), Anwendung der Fliehkraft auf Suspensionen u. Emulsionen 866.

Babeş (V.), Epidem. Petechienmeningitis u. über die Ggw. des Meningococcus in der Oberfläche der hämorrhagischen Flecke 340. — Meningitische Hämorrhagie u. die hämorrhagischen Flecken beim Rückfallfieber 343.
Bach (A.), Rk. des Harns 34. — Rkk. der durch Ultrafiltration gereinigten Peroxydase 743.
Bachem (C.), Brauchbarer Glycerinersatz 1062.
Backer (H. J.), Wichtigste physikal. u. chem. Konstanten der Öle u. Fette 703.
Bacon (W.), siehe: Bevan (E. J.).
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Osmium u. Ruthenium für katalytische Zwecke 39*. — Verbb. des NH_3 mit Kohlensäure 115*. — Wasserlösliche Kondensationsprodd. 207*. — Wasserstoff durch katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserdampfgemischen 438*. — Kohlenwasserstoffe u. Derivv. 530*. 1095*. — Wasserstoff 859*. — o-Chlortoluol 860*. — Essigsäure aus Acetaldehyd 861*. — Wasserlöslicher Azofarbstoff 1096*.
Baeckeroot (B.), siehe: Brulé (M.).
Baehr (G.) u. Pick (E. P.), Angriffspunkt der Blutdruckwrkg. der Phenolbasen 831.
Baer (T.), Verss. mit dem neuen Antigonorrhoicum „Choleval" 343.
Baerwind (E.), siehe: Fischer (Franz).
Bässler (E.), siehe: Weinland (R. F.).
Baglioni (S.), Therm. Prozesse in Nervenzentren 151. — Wärmeentw. im Zentralnervensystem der Kröte unter normalen Bedingungen 151. — Einw. von Sauerstoff auf die Wärmetönung des Zentralnervensystems der Kröte 501. — Einw. von narkotischen Mitteln u. mechanischer Kompression auf die Wärmetönung des präparierten Krötenzentralnervensystems 583. — Wärmeentwicklung im Zentralnervensystem der Kröte unter den Bedingungen starker Reizung 749.
Baier (E.), Herst. der Dörrgemüse (Präserven) 508.
Bail (O.), Choleragift u. antitoxische Zellwirkungen 944.
Bailey (J. R.) u. Mikeska (L. A.), Zweibas. Hydrazinosäuren. Hydrazinodiessigsäure 1142.
Baillaud (J.), Farbenskala bei der photograph. Photometrie 973.
Bailly (O.), Einw. des dreibasischen Natriumphosphats auf Glycerin-α-monochlorhydrin 5. — Konstitution der durch teilweise Hydrolyse des Eier- u. Gehirnlecithins entstehenden Glycerophosphorsäure 726. — siehe: Grimbert (L.).
Baker (J. C.), siehe: Sherman (H. C.).
Baker (W.), siehe: Gettler (A. O.).
Bakker (G.), Struktur der Capillarschicht 537. — Struktur der Capillarschicht u. die Konstante von Avogadro 971.
Bakunin (M.) u. Giordani (F.), Photochem. Rkk. der Phenylnitroindone 656.
Balarew (D.), Hydratisierungsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure 1106. — Molekulargewicht der Ortho-, bzw. Pyrophosphorsäure 1106. — Entwässerung des Dinatriumphosphats 1107. — Acidimetr. Best. der Orthophosphorsäure 1107. — Über die Farbe des $Mg_2P_2O_7$, erhalten durch Calcinierung von $MgNHPO_4 \cdot 6H_2O$ 1107.
Balbiano (L.), Über Graphitsäure 562.
Baldus (C. A.) u. Kowastch (A.), Zündverfahren für Sprengladungen 210*.
Ball (J. D.), Magnet. Gesetze für Stahl u. andere Materialien 700.
Baly (E. C. C.) u. Garrett (C. S.), Ultraviolettes Absorptionssystem von Schwefeldioxyd 635.
Baly (E. C. C.) u. Tryhorn (F. G.), Lichtabsorption u. Fluorescenz. Änderung der Absorption mit der Konz. 120.
Balzac (F.), Krystallograph. Notizen über den Piemontit von St. Marcel 159. — Krystallographische Konstanten des Epidots u. Klinozoisits zwischen +15 u. +400° 950.

Bamberger (E.), Zur Frage der m-Chinoide 223.
Bamberger (H.), siehe: Seiffert (G.).
Bamberger (J.), Behandlung der Meningitis epidemica 1181.
Bames (E.), siehe: Griebel (C.).
Bancroft (W. D.), Peptonisation von Chromoxyd 456.
Bandl (E.), Witterungsvorgänge u. radioaktive Emanation des Erdbodens 30.
Bang (I.), Verteilung des Reststickstoffs zwischen Blutkörperchen u. Plasma 97. — Resorption u. Assimilation von Eiweiß u. Aminosäuren 99.
Bang (I.) u. Laurin (E.), Mikrobest. des Blutzuckers 111.
Baragiola (W. I.), Wertung des Gehaltes an flüchtiger S. bei der Beurteilung von Wein, Süßwein u. Obstwein 958. — Säure der Obstweine 1178.
Baragiola (W. I.) u. Godet (C.), Alte Weine 1178.
Baragiola (W. I.) u. Schuppli (O.), Unters. eines Weines mit freier H_2SO_4 605. — Gehalt an Weinsäure in unseren Traubenmosten u. Jungweinen 1179.
Baragiola (W. I.), Scurti (F.) u. Tacchini (F.), Beurteilung des Wermutweines 1194.
Barbana (C. A.), Campher, Menthol u. Myrrha zur Behandlung von Mund- u. Rachenkrankheiten 344. — Hypophosphithaltiger Chinaeisenelixir 344.
Barbieri (G. A.), Einw. von Oxydationsmitteln auf Cerosalze 3. — Komplexverbb. des dreiwertigen Vanadins 641. — Verbb. des fünfwertigen Molybdäns 724. — „Innere Salze" des sechswertigen Osmiums, des Kobalts u. des Nickels mit Salicylsäure 1011.
Bargellini (G.), Derivv. des 1,2,3,4-Tetraoxybenzols 567.
Bariumoxyd Ges. m. b. H., Wasserstoffsuperoxyd 859*.
Bark (E.), siehe: Beckmann (E.).
Barkla (C. G.), X-Strahlen u. Theorie der Strahlung 716.
Barratt (J. O. W.), Thrombin u. Calciumchlorid in Beziehung zur Gerinnung 1170.
Barry (D. T.), Uteruskontraktionen u. Ovarienextrakt 189.
Bartell (F. E.) u. Hocker (C. D.), Osmose einiger Elektrolytlösungen mit Porzellanmembranen; Beziehung zwischen Osmose u. Membranpotential 630. — Beziehung zwischen Osmose von Elektrolytlösungen u. Membranpotentialen 631.
Barthe (L.) u. Frédoux, Pikrinsäurehaltiger Harn 605.
Barthelmess (E.), Bleioxyd 208*.
Bartoš (W.), Widerstandsfähigkeit der Zuckerrübe gegen Frostwirkung 29.
Baskerville (C.), Reinigung vegetabilischer Öle 164. — Raffinieren pflanzlicher u. tierischer Öle 963.
Baskow (A.), Zustandsdiagramm des Systems: Natrium- u. Kaliumacetat 215.
Bataillon (E.), Befruchtungsmembran bei den Amphibieneiern 271. — Rolle der Na- u. K-Salze für die Polyspermie bei den Batrachiern 335.
Bates (J. S.), siehe: Johnson (T. B.).
Battandier (J. A.), Eezeugung von Manna durch Ölbäume 21.
Bauch (H.), siehe: Heiduschka (A.).
Baudisch (O.), Über Nitrat- u. Nitritassimilation. Über Cholera 183. 184.
Baudisch (O.) u. Jenner (F.), Freies Hydroxylamin aus Hydroxylaminsulfat 83.
Baudisch (O.) u. Klinger (G.), Über Nitrat- u. Nitritassimilation 184.
Bauer (C.), Klärmittel aus den Nitroprodd. von Harz, Balsam oder deren Bestandteilen113*.— s.: Fischer (Otto)
Bauer (E.), siehe: Janke (A.).
Bauer (M.), Mineralogie von Columbien 1186.
Bauermeister (W.), Kontrastbildner für die Zwecke der Röntgenphotographie 1097*.
Baumann (C.) u. Großfeld (J.), Abwägeschiffchen für Stickstoffbestst. nach Kjeldahl 968.
Baumann (C. W.), Lösungsmittel für den Kesselstein in den Kühlelementen von Oberflächenkondensatoren 362*.
Baumann (L.) u. Ingvaldsen (T.), Best. des Kreatins im Muskel 1079.
Baumann (M.), Verf., um zwischen zwei Elektrodenplatten befindliches Papier mit Hilfe der Elektrolyse zu bedrucken 290*.
Baxter (G. P.) u. Grose (M. R.), Revision des At.-Gew. des Zn. Elektrolyt. Best. des Zinks im Zinkbromid 554.
Baxter (G. P.), Grose (M. R.) u. Hartmann (M. L.), Revision des Atomgewichts des Cd. Elektrolyt. Best. des Cd im Cadmiumbromid 554.
Bayer (F.), Technolog. Eigenschaften von Asbest 609.
Bayer (F.) & Co., siehe: Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.
Becarelli (R.), siehe: Marino (L.).
Becchini (G.), s.: Quagliariello (G.).
Becht (F. C.) u. Luckhardt (A. B.), Ursprung der Antikörper in der Lymphe 1060.
Becke (F.), Körperliche Mangandendriten im Trachyt von Spitzberg bei Tepel 1185.

Beckenkamp (J.), Paralleloedersysteme u. Röntgenstrahlen 108. — Krystallstruktur u. chemische Valenz 970.
Becker (A.), Elektrizitätsleitung u. Lichtemission metalldampfhaltiger Dämpfe 368.
Becker (F. G.) u. Day (A. L.), Lineare Kraft wachsender Krystalle 686.
Becker (H.), Salatölersatzstoffe u. „Fertige Salattunken" 274.
Becker (J.), Kalomelexanthem 513. — siehe: Staudinger (H.).
Beckmann (E.) u. Bark (E.), Seetang als Ergänzungsfuttermittel 949.
Bedreag (C. G.), X-Strahlung 451. — Periodisches System 451.
Beer (T.), siehe: Dubsky (J. V.).
Begemann (O. H. K.), Beiträge zur Kenntnis pflanzlicher Oxydationsfermente [210].
Beger (C.), Düngewirkung der Knochenmehlphosphorsäure 238. — siehe: Morgen (A.).
Béguet (M.), Biolog. Methode gegen Schistocerca peregrina in Algerien 341.
Behrend (R.), Konfiguration der Muconsäure. Synthese der Schleimsäure 250.
Beifeld (A. F.), Wheelon (H.) u. Lovellette (C. R.), Einfluß spannungerniedrigender Drüsenextrakte auf die Erregbarkeit der Vasomotoren 1046.
Benedicks (C.), Thermoelektr. Methode für das Studium der allotropen Umwandlungen der Metalle 374. — Best. der thermoelektr. Kraft mittels des Differentialgalvanometers 447. — Wollastondraht 554.
Benett (C. W.) u. Thompson (J. G.), Überspannung 538.
Bennett (A. H.), Best. von K. in Ggw. anderer Stoffe 426.
Bennett (C. W.) u. Burnham (W. S.), Passiver Zustand der Metalle 875.
Benz (G.), Ersatzmittel 836.
Benzler (J. H.), siehe: Gwerder (J.).
Berceller (L.), Rk. zwischen Jodsäure u. schwefliger Säure unter dem Einflusse biologisch wichtiger Katalysatoren 979.
Berend (L.), siehe: Chemische Fabriken Kurt Albert.
Berend (L.) u. Kühl, In Spiritus lösliche Kunstharze 1201.
Berg (J. C. v. d.), siehe: Böeseken (J.).
Bergel (S.), Biolog. Bedeutung des Fibrins für die Wundheilung u. die Knochenneubildung 584.
Bergell (P.), Taurin 877.
Berger, siehe: Cremer (M.).
Bergius (F.), Gewinnung von hellem u. fast geruchlosem Tran 965*.
Bergmann (M.), siehe: Fischer (Emil).
Bergmark (G.), Ausnutzung rectal u. intravenös eingeführten Traubenzuckers 336.
Bergonié (J.), Illusorischer Schutz gegen X-Strahlen bei früher geschädigten Ärzten. Physikal. oder indirekte Anaphylaxie 340.
Berkeley (Earl of), Destillationskolben u. über Benzoesäurebenzylester 568.
Berkeley (Earl of) u. Burton (C. U.), Halbautomat. Hochdruckvorrichtung 783.
Berkeley (Earl of) u. Hartley (E. G. J.), Best. direkter osmot. Drucke 712.
Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., Wasserstoff 616*.
Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., Abteilung Cöln-Bayenthal, Chlorammonium 114*.
Berliner, Verwendungsmöglichkeit von Supersan 73. — Verwendung des Balnacids 1062.
Bernadzikowski (W.), s.: Gieszczykiewicz (M.).
Bernhardt (G.), Eosinophilie bei Nephritis 591.
Berry (E.), Wirksame Bestandteile von Digitalis purpurea 28.
Bertillon (G.), Epidemie von hämorrhagischer Dysenterie 26.
Bertram (S. H.), siehe: Boëseken (J.).
Besana (C.), Mangel an koagulierenden Fermenten zur Käseherstellung 102.
Besemfelder (E. R.), Prof. Gerlachs Ammoniakphosphate 420.
Besson (A. A.), Zur Beurteilung des Tees 589.
Betti (M.), Chem. Konstitution u. Drehungsvermögen. Substituierte Derivv. des Zimtaldehyds 481.
Betti (M.) u. Conestabile (G. C.), Chem. Konstitution u. Drehungsvermögen. Einfluß der chemischen Funktion substituierender Gruppen 469.
Beutel (E.), Licht u. Krystallwasserabgabe von Salzen 638.
Beutell (A.), Zur Genese von Speiskobalt u. Chloanthit auf Erzgängen 1187.
Bevan (E. J.) u. Bacon (W.), Filtrierpapier für chem. Zwecke 434.
Beythien (A.), siehe: Spreckels (E.).
Beythien (A.) u. Hempel (H.), Tätigkeit des Chem. Untersuchungsamtes der Stadt Dresden 1915 676.
Beythien (A.), Hempel (H.), Pannwitz (P.) u. Spreckels (E.), Praxis des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden. Marmeladen etc. 1057.
Beythien (A.) u. Pannwitz (P.), Nachw. von Kakaoschalen 111.
Biberfeld (J.), Beziehung der Nebenniere zur Piqûre 832.

Bickel (A.), Physiolog. Verh. des Perglycerins u. Perkaglycerins 73.
Biddle (H. C.), Umwandlungsverhältnisse der stereoisomeren Cinchonaalkaloide. Katalyse mit schwachen Säuren 819.
Biedebach (J. E.), s.: Sosna (G. W. A.).
Biedermann (W.), Fermentstudien. Die Autolyse der Stärke 406. — siehe: Anderson (R. P.).
Biehler (F.), siehe: Busch (M.).
Biehringer (J.) u. Borsum (W.), Tautomerie der Nitrosylschwefelsäure (Nitrosulfosäure) 380.
Bieling (R.), Verbreitungsweise u. bakteriolog. Diagnostik des Paratyphus A-Bacillus 23. — siehe: Conradi (H.).
Bierast (W.), Bierastsches Petroläther-verf. zum Nachweis des Typhus- u. Paratyphuskeimes im Stuhl 78.
Bierry (H.), Durain u. Angibeau, Aufsuchung der Tuberkelbacillen im Sputum 774.
Biesenberger (K.), siehe: Ramann (E.).
Biggs (H. F.), Energie der von teilweise absorbierten γ-Strahlen erzeugten sekundären β-Strahlen 120. — Abnahme des Paramagnetismus des Pd, die durch absorbierten H hervorgerufen wird 725.
Bilheimer (P. J.), siehe: Böeseken (J.).
Biltz (W.), Bugge (G.) u. Mehler (L.), Osmotischer Druck der Gelatine 1031.
Bingham (E.C.), Plastisches Fließen 1102.
Bissel (D. W.) u. James (C.), Gadoliniumnatriumsulfat 788.
Bittorf (A.), Nachw. starker Vermehrung der Leukocyten im Blut 695.
Black (V. K.), siehe: Wood (J. K.).
Blackman (P.), Dampfdichtebest. 713. 1103. 1104.
Blagowjeschtschenski (A.), Amylasegehalt in den reifenden Samen von Vicia Faba 231.
Blaizot (L.), siehe: Nicolle (C.).
Blanchetière (A.), Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution gewisser Derivv. der Aminosäuren u. deren Verhalten gegenüber den Bakterien 934. — Einstellung der Oxalsäurelösung 955.
Blaschke (M.), Photochemie 714.
Blau (P.), Unmittelbare Wirkung der Typhusimpfung 682.
Bleuler (H.) u. Perkin (A. G.), Oxydationsprodd. der Gallussäure 568.
Blish (M. J.), Chem. Zus. der Proteine des Weizenmehls u. ihre Beziehung zur Backfähigkeit 155.
Blix (G.), Wassergehalt des Blutes 96.
Blom (A.), Durchführung pyrogener Prozesse 39*.
Blom (A. V.), Hydrazone des Biphenylenhydrazins 1006.
Bloor (W. R.), Best. des Cholesterins im Blut 773.
Blum (W.), Best. von Aluminium als Oxyd 692.
Blumenthal (F.), Entstehung u. Fortentwicklung von Krebszellen 942.
Blumenthal (F.) u. Karsis (J.), Biolog. Wrkg. der Röntgenstrahlen auf Mäuse 946.
Blumenthal (P. L.) u. Averitt (S. D.), Best. des Thiosulfatschwefels in Schwefelkalklösungen durch Titration 1071.
Bobilioff-Preißer (W.), Zur Kenntnis der Fungi imperfecti. Drei neue Oosporaarten u. eine neue Varietät von Oospora (Oidium) lactis 1052.
Bock (L.), Ägyptischblau 357. — Sonnenblumenkultur u. deren wirtschaftliche Bedeutung 420. — Kolloidchemie u. Ultramarin 854.
Bodenheimer (W.), Beziehungen zwischen Sauerstoffverbrauch u. Tätigkeit des Froschherzens 501.
Bodenstein (M.), Abklingen der im Licht entstandenen Aktivität des Cl 545.
Bodenstein (M.) u. Cramer (F.), Dissoziation des Bromdampfes 871.
Böckmann (P. W. K.), Verh. des bas. Wismutnitrats gegenüber verd. Säuren 506.
Böeseken (J.), Berg (J. C. v. d.) u. Kerstjens (A. H.), Acetylierung u. Acetolyse der Cellulose u. der Stärke mit Hilfe von Essigsäureanhydrid 173.
Böeseken (J.) u. Bilheimer (P. J.), Katalyt. Reduktion mittels Pt 171.
Böeseken (J.), Hansen (L. W.) u. Bertram (S. H.), Einfluß einiger Hydroxylverbb. auf die elektr. Leitfähigkeit der Borsäure 168.
Böeseken (J.), Weide (O. B. Van der) u. Mom (C. P.), Katalyt. Reduktion in Ggw. von Pt u. Pd 125.
Böhm (C. R.), Bogenlichtelektroden 852.
Böhm (E.), Spaltung von Fetten u. Ölen 209*.
Boehringer (C. F.) & Söhne, Dinitroalkylaminobenzolarsinsäuren 82*.
Boeke (H. E.), Grenzen der Mischkrystallbildung im Muscovit u. Biotit 687. — Allgemeine Verwendung des gleichseitigen Tetraeders für Darst. von Vierstoffsystemen 687. — System Anorthit-Forsterit-Kieseldioxyd 687.
Boekhout (F. W. J.), Abgeänderter Thermoregulator 364.
Boericke (F.), Prüfung der Kakaopulver auf Schalengehalt 161. — Färbung mikroskop. Präparate von Kakaopulver 282.

Börner (B.), Quecksilberchloramidoglycerinverb. 439*.
Bogert (M. T.) u. Scatchard (G.), Über Chinazoline: Indicator zur Acidimetrie u. Alkalimetrie u. zur Best. von Wasserstoffionenkonzentrationen 1189.
Bogitch (F.), siehe: Le Chatelier (H.).
Bois (E. F. du), Grundenergiebedarf des Menschen 678.
Boismenu (E.), siehe: François (M.).
Boit (E.), Methylengrünrk. des Harnes 1195.
Bokhorst (S. C.), siehe: Smits (A.).
Bokorny (T.), Eiweißbildung aus verschiedenen Kohlenstoffquellen 153. — Stickstoffquellen der Hefe 273. — Über Hefe 409. 410. — Fett in der Bierhefe 585. — Emulsin u. Myrosin in der Münchener Brauereipreßhefe 586. — Hefenverss. über den Harnstoff als Stickstoffquelle 751. — Anhäufung von Fett in Pflanzenzellen, speziell Hefe 1032.
Bollinger (H. J.), siehe: Macht (D. I.).
Bolton (E. K.), siehe: Willstätter (R.).
Bondarewski (P.), siehe: Scharwin (W.).
Bone (W. A.), Sparsamkeit mit Brennstoffen 286.
Bonis (A.), Best. der äth. Öle in den Likören 850.
Bonjean (E.), Chem. Unters. von Aspirintabletten 836.
Booge (J. E.), siehe: Kendall (J.).
Bordas (F.), Ozonisierter Sauerstoff bei der Behandlung der Kriegswunden 511. 946. — Entrahmte Milch 834.
Bordier (H.), Einw. des Lichtes auf das J u. die Jodstärke in wss. Flüss. 872.
Bordiga (O.), Italienische Landwirtschaft u. Ackerbau nach dem Kriege 106.
Borelius (G.), Elektr. Erscheinungen der Grenzflächen von wss. Lsgg. u. Isolatoren 447.
Borello (O.), Kontrolle von Mehlen gleicher Sorte 695.
Borinski (P.), siehe: Fendler (G.).
Born (M.), Anisotrope Flüss. Vers. einer Theorie der flüssigen Krystalle u. des elektr. Kerreffektes in Flüss. 366.
Bornand (M.), s.: Galli-Valerio (B.).
Bornemann (K.), siehe: Schad (H.).
Borsche (W.), Stackmann (L.) u. Makaroff-Samljanski (J.), Mononitrohalogenbenzole mit beweglichem Halogen 1003.
Borsum (W.), siehe: Biehringer (J.).
Boruttau (H.), Therapeut. Jodwirkung 670. — Wesen der Curarewirkung 1046.
Bose (D.), Sichtbarmachung der Ionisationsbahnen von H-Teilchen, die durch Zusammenstoß von α-Teilchen mit H-Atomen erzeugt sind 716.
Bosworth (A. W.) u. Slyke (L. L. van), Casein der Ziegenmilch 746. — Lösliche u. unlösliche Verbb. der Ziegenmilch 746. — Zus. von Kuhmilch, Ziegenmilch u. menschlicher Milch 746. — Chemische Veränderungen beim Sauerwerden der Milch 746.
Bottazzi (F.), Einw. der Respirationsgase auf Zwerchfellteile 97. — Einw. des Respirationsgases auf das präparierte Zwerchfell 269. 746.
Bottazzi (F.) u. Craifaleanu (A.), Chem. u. physikal.-chem. Eigenschaften der Nervenflüss. 97.
Bougault (J.), Phenyloxymaleinsäureanhydrid 320. — Dioxytriazine 742. — Dioxytriazine. Synthese der in 4-Stellung alkylierten Derivv. des Semicarbazids 1030.
Boughton (E. W.), Best. von Öl u. Harz im Firnis 605. — Best. der flüchtigen Verdünnungsmittel in Ölfirnis 1196.
Bouin (A.), siehe: Velu (H.).
Bourdet (L.), Wertbest. des $MgCl_2$ 75.
Bourquelot (E.) u. Aubry (A.), Biochem. Synthese eines Galaktosids des Saligenins, des β-Salicylgalaktosids 91. 262. — Biochem. Synthese einer Galaktobiose 561.
Bourquelot (E.), Bridel (M.) u. Aubry (A.), Biochem. Synthese des β-Monoglucosids des gewöhnlichen Propylenglykols mit Hilfe von Emulsin 734. — Biochem. Synthese des β-Mono-d-galaktosids des Äthylenglykols 734.
Bourquelot (E.) u. Fichtenholz (A.), Biochem. Nachw. der durch Emulsin hydrolysierbaren Glucoside in einigen Pflanzen der Familien der Papilionaceen u. Scrofularineen 743.
Bovard (W. M.), siehe: Vinal (G. W.).
Bovini (F.), siehe: Montemartini (C.).
Bowers (W. G.), s.: Hildebrand (J. H.).
Brackelsberg (C. A.), Herst. von Agglomeratkugeln, deren Eigenschaften etc. 703.
Bradford (S. C.), Adsorptionsschichtung in Gelen 1102.
Bradley (H. C.), Autolyse ein autokatalytischer Vorgang? 1041.
Bradley (H. C.) u. Taylor (I.), Über Autolyse. Wrkg. der Reaktion auf die Leberautolyse 1041.
Brady (O. L.) u. Dunn (F. P.), Carbanilino- u. Carbäthoxyderivv. der Oxime u. der Mechanismus der Isomerisation bei den Oximen u. Derivv. 1134.
Bragg (W. H.), X-Strahlen u. Krystalle u. ihre Bedeutung für die Chemie 543. — X-Strahlen u. Krystallstruktur 975.
Bramley (A.), Dichten u. Viscositäten

von Gemischen mit Phenol 127. — Dichten u. Viscositäten von Gemischen mit substituierten Phenolen 473. — Unters. binärer Gemische. Gefrierpunktskurven 474. — Unters. binärer Gemische. Reaktionswärmen u. spezifische Wärmen 475. — siehe: Philip (J. C.).

Brandenburg (P.), siehe: Salzwerk Heilbronn A.-G.

Brandt (L.), Titerstellung mit Eisenoxyd als Grundlage der maßanalyt. Eisenbest. in salzsaurer Lsg. 1190.

Braudo (E.), siehe: Rakusin (M.).

Brauer (K.), Wasserbindungsvermögen von gehärteten Fetten u. den Wassergehalt daraus hergestellter Margarine 527. — Das Nützliche u. Schädliche im Kaffee 757.

Braun (J. v.), Synthese von Oxybasen u. homologen Cholinen 5. — Morphiumalkaloide 17. — Sterische Hinderung bei tertiären aromat. Aminen 53.— Benzoyldihydromethylketolhydrazin, ein neues Reagens auf Galaktose 201.

Braun (J. v.) u. Aust (E.), Parachinoide Konstitution des Pyronins 57.

Braun (J. v.) u. Heider (K.), Derivv. des 3-Methyl-1,2-diketohydrindens 177.

Braun (J. v.) u. Neumann (L.), Aufspaltung des Dihydroindolringes durch Reduktion 181.

Braun (J. J.), Feuerwerkskörper 442*. — Holzstoff für Wand- u. Bodenbelag, sowie Geräte 1092*.

Braun (R.), siehe: Fünfstück (M.).

Brauner (B.), Titration mit Permanganat in stark alkal. Lösung 280.

Breteau (P.), Phosphorescierendes Calciumsulfid 3.

Brezina (H.), Nicotingehalt von Tabakfabrikaten im Zusammenhang mit ihrem Stärkegrad 275.

Bridel (M.), siehe: Bourquelot (E.).

Bridel (M.) u. Delabrière (N.), Herst. von destilliertem Kirschlorbeerwasser 762.

Briggs (J. F.), Papiermühlenchemiker zur Kriegszeit 1088.

Briggs (L. J.), Jensen (C. A.) u. Mc Lane (J. W.), Blattflecken von Citrusbäumen in Beziehung zur Bodenbeschaffenheit 1184.

Brill (H. C.) u. Agcaoili (F.), Bienenwachs der Philippinen 928.

Briner (E.), Mechanismus der Rkk. im Königswasser 83.

Bringk (F.), Verarbeitung von Fischen u. Fischabfällen 782*.

Brodetsky (S.) u. Hodgson (B.), Absorption von Gasen in Vakuumröhren u. a. 369. 868.

Brodrick-Pittard (N. A.), Methodik der Fettbest. im Käse 1194.

Broek (A. van den), Isotope sämtlicher chemischer Elemente 443.

Broeksmit (T. C. N.), Quecksilberoxychlorid 723. — Nachw. von Citronensäure in einigen Arznei- u. Genußmitteln 775.

Broglie (M. de), Äußerst durchdringungsfähige, der K-Serie des Wolframs angehörende Strahlungen u. über die X-Strahlenspektren der Schwermetalle 375. — Absorptionsbande K der Elemente vom Br bis Bi für X-Strahlen u. a. 723.

Broniewski (W.), Einordnung des Martensits in das Eisen-Kohlenstoffdiagramm 985.

Brown (D. J.), siehe: Schoch (E. P.).

Brown (E. D.), Einfluß von Epinephrin auf die Medullarzentren 504.

Brown (W.), Darst. von Kollodiumdialysatoren von abgestufter Permeabilität 1174. — Herst. von Kollodiumhäuten von unterschiedlicher Durchlässigkeit 1102.

Brtnik (A.), Verpilzung der Eier 1057.

Bruegel (C.), Beeinflussung des Magenchemismus durch Röntgenstrahlen 68.

Brünn (W.), Zur Auffassung u. Therapie des Typhus abdominalis 197.

Bruhns (G.), Vereinfachung der Pyknometerwägung 423. — Messung der Oxalsäure mit Methylorange als Endanzeiger 423. — Saure Oxalate der Erdalkalimetalle 454. — Kaliumdichromat als Urmaß 519.—Verhältniszahl ONZ/A=O/A 693.

Brulé (M.), Javillier (M.) u. Baeckeroot (B.), Pathogenese, chemische Diagnose u. urologische Eigenschaften der durch Einnehmen von Pikrinsäure erzeugten Gelbsucht 510.

Brun (A.), Wrkg. des Wasserdampfs bei hoher Temp. 953.

Brunel (R. F.), siehe: Willcox (M.).

Bruni (G.), Van't Hof 1.

Bruni (G.) u. Levi (G.), Ammoniakate der Silbersalze 639.

Brunner (E.), siehe: Fichter (F.).

Brunner (W.), siehe: Skita (A.).

Brunnschweiler (P.), siehe: Kaufmann (A.).

Brussoff (A.), Ferribacterium duplex, eine stäbchenförmige Eisenbakterie 191.

Buchner (G.), Seife u. deren Waschwirkung 963.

Buck (D. M.) u. Handy (J. O.), Korrosionswiderstand von Kupferstahl 434.

Buckley jr. (J. B.), s.: Holland (E. B.).

udde (C.), Nebenprodd. von Espartogras 267.
üeler de Florin (H.), Einrichtung zum kontinuierlichen Auslaugen im Gegenstromprinzip von Erzen, Gesteinen u. anderem Gute 361*.
ülow (C.) u. Neber (P.), Einw. von KCN auf Oxalmonoester-[2,4-dichlorphenylhydrazon]-säurechlorid 997.
ürger (M.), Cutane Reaktionserscheinungen bei Schutzgeimpften 760.
ürgin (E.), siehe: Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer Akt.-Ges.
ugge (G.), siehe: Biltz (W.).
ull (H.), Best. von Glycerin in fetten Ölen mittels Natriumglycerats 696.
ull (H. J.), Kupfer u. Holzteer enthaltendes Imprägnierungsmittel für Fischnetze etc. 705*.
unzlauer Werke Lengersdorff & Co., Wärmebehandlung von Eisen u. anderen Metallen unter Anwendung eines reduzierenden Gases 533*.
urchard(E. O.), Praktische Erfahrungen mit Candiolin 344.
urckhardt (H.), s.: Kauffmann (H.).
urckhardt (J. L.), siehe: Vogt (C.).
urdick (C. L.), siehe: Willstätter (R.).
urgess (G. K.), Physikal. Metallurgie im Bureau of Standards 1082.
urgess (G. K.) u. Merica (P. D.), Ausländische Vorschriften für Eisenbahnmaterialien: Schienen, Räder etc. 1198.
urgess (G. K.) u. Scott (H.), Thermoelektr. Best. der krit. Punkte des Fe 552.
urgess (G. K.) u. Waltenberg (R. G.), Verflüchtigung des Platins 724. 1113.
urkard (O.), Behandlung von Narben etc. mit Cholinchlorid 1182.
urkheiser (K.), Zurückführung des mit den Kondensaten ausgefallenen Ammoniaks in den Gasstrom 708*.
urlison (W. L.), Nützlichkeit von Mineralphosphaten für die Ernährung der Pflanzen 826.
urmann (J.), Stabilisierung von Arzneilsgg. 344.
urnham (W. S.), s.: Bennett (C. W.).
urns (D.), Vorläufer des Kreatins im Muskel des Hühnchens 1172.
urns (K.), Meggers (W. F.) u. Merrill (P. W.), Interferenzmessungen von Wellenlängen im Eisenspektrum 552.
urrell (G. A.), Frank, Seibert (M.) u. Oberfell (G. G.), Kondensation von Gasolin aus Erdgas 854.
urrell (G. A.) u. Oberfell (G. G.), Verwendung von Kupferoxyd zur fraktionierten Verbrennung von H u. CO in Gasgemischen 238.
Burton (C. V.), siehe: Berkeley (Earl of).
Burton (D.), siehe: Procter (H. R.).
Busch (M.) u. Biehler (F.), Stereochem. Studien an Hydrazonen von Dithiokohlensäureestern 727.
Busch (M.) u. Kunder (H.), Autoxydation von Benzalphenylhydrazon in Alkohol 1138.
Busch (M.) u. Stöve (H.), Ablösung von organ. gebundenem Halogen mittels katalyt. Reduktion 199.
Busquet (H.), Schnelle Immunisierung durch kleine Gaben von Natriumnucleinat oder Chaulmoograöl gegen die blutdruckherabsetzende Wrkg. der starken Gaben dieser Substanzen 341.

Cady (F. E.), siehe: Hyde (E. P.).
Cahen (E.) u. Hurtley (W. H.), Best. von Ca 1190.
Cain (J. R.), Schramm (E.) u. Cleaves (H. E.), Herst. von Reineisen u. Eisen-Kohlenstoff-Legierungen 434.
Calcagni (G.), Ureide u. Diazoessigester 646.
Calcar (van) & Co., siehe: Vogel (de).
Calderaro(E.),4-Nitrooxyketoperinaphthinden 573.
Caldwell (W.), Chlor- u. Bromtriäthylphosphinacetaldehyd 215.
Caldwell (W.) u. Clotworthy (H. R. S.), Schicksal des anorgan. Stickstoffs im Stoffwechsel des Hundes 1175.
Callaudaux (R.), siehe: Astruc (H.).
Callow (R. H.), Lewis (W. C. Mc C.) u. Nodder (G.), Messungen der infraroten Absorptionsspektren von HCl etc. in wss. Lsg. 124.
Calvert (R. P.), siehe: Smith (A.).
Camis (M.), Widerstandsfähigkeit von Leptodactylus ocellatus gegen Curare 68.
Camus (J.), Césari (E.) u. Jouan (C.), Gift von Crotalus adamanteus. Anatomisch-klinisches Studium 152.
Camus (L.), Homogener Impfstoff 945. — Impfschutz im Gefolge intravasculärer Injektionen von Lymphe 1060.
Canals (E.), Einw. einiger chem. Substanzen auf die Dauer des Erhärtens des Gipses 548. — Hygroskopisches u. Gesamtwasser des Gipses 770. — siehe: Astruc (A.).
Candea (C.), siehe: Danaila (N. v.).
Cantzler (A.) u. Splittgerber (A.), Glycerinersatzmittel 684.
Carles (P.), Offizinelles Natriumsulfat 29. — Urotropin 111. — Müssen die in den Nahrungsmitteln in wägbarer Menge auf-

gefundenen Zinnverbb. als giftig angesehen werden? 755. — Zichorienkaffee 757.
Carleton (P. W.), Einfluß einiger Lösungsmittel auf die Einw. von Na auf Isoamylbromid 555.
Carlson (A. J.), Hektoen (L.) u. Le Count (E. R.), Fütterungsverss. weißer Ratten mit Handelsglucose 838.
Carr (F. H.), Einfluß des Krieges auf die Herst. synthet. Arzneimittel 1061.
Carstens (C.), Brennofen aus einzelnen fahrbaren Kammern 118*.
Cassella (L.) & Co., Gelbe bis gelbbraune schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe 441*. 622*. — Blaue Sulfinfarbstoffe der Carbazolreihe 534*. — Gelbe Schwefelfarbstoffe 622*.
Castellani (A.), Artmehrheit des sogenannten „Thrush-Fungus" 192.
Castets (J.), Rk. der Pikrinsäure 32.
Cathcart (G. D.), Stickstoffverteilung in den Geweben u. einige der Faktoren, die sie beeinflussen 1172.
Cauda (A.), Wachstumsverhältnisse von Azotobacter 154.
Cavazzi (A.), Zus. u. Löslichkeit des sauren Calciumcarbonats 873.
Cencelli (A.), Kupfersulfat u. Ackerbau 106.
Cermak (P.), Röntgenstrahlenspektra, die an gekrümmten Krystallflächen erzeugt werden 866.
Ceroni (G. B. B.), s.: Scagliarini (G.).
Césari (E.), siehe: Camus (J.).
Cesàro (G.), Kalomelkrystalle von besonderer Ausbildung 769.
Challenger (F.), Organ. Derivv. des Wismuts 220.
Chandler (J.) u. Acree (S. F.), Rkk. der Ionen u. Molekeln von SS., Basen u. Salzen. Rk. von Natrium-1-phenyl-3-thiourazol- u. Äthyljodid in abs. A. bei 25° 563.
Chapin (R. M.), Unters. von Schwefelkalkbrühen 160.
Chapman (A. K.), Hall- u. der Corbino-effekt 867.
Charlton (W.), siehe: Schultz (W.).
Charrier (G.), Verätherung von o-Oxyazoverbb. 389. — Hydrolyse der Anthrachinonarylhydrazone mit Schwefelsäure 575. — Einw. der Alkohole auf die Nitrate der 1-Arylazo-2-naphtholäther 655.
Chase (W. S.), Lsg. der Oxyde der Ceritgruppe durch gewisse SS. 249.
Chaskelis (P.), siehe: Reich (S.).
Chatelier (H. Le), s.: Le Chatelier (H.).
Chattaway (F. D.) u. Clemo (G. R.), Polymorphismus bei halogensubstit. Aniliden 8.
Chattaway (F. D.) u. Ellington (O. C.), 3,5-Dibrom- u. 3,5-Dichlorphenylhydrazin 472.
Chattaway (F. D.) u. Harrison (J. M.), Rk. zwischen Tetranitromethan u. Kaliumferrocyanid 123.
Chattaway (F. D.) u. Hodgson (G. D.), Derivv. der Bromtolylhydrazine 471.
Chatterjee (N. R.), siehe: Datta (R. L.).
Chemische Fabrik Brugg u. Eschmann (H.), Ein als Glaserkitt verwendbarer Ölkitt 209*.
Chemische Fabriken Kurt Albert u. Berend (L.), Behebung der Bodenmüdigkeit etc. von Ackerböden 623*. — Kohlenstoffsteine u. Kohlenstoffsteinmassen durch Einlagerung von Kohlenstoff 965*. — Verfestigung von Emulsionsmassen aus Mineral-, Teer- u. anderen Ölen, Kohlenwasserstoffen, Asphalt, Wachs, Harz u. dgl. 1093*.
Chemische Fabriken vorm. Weiler ter Meer, Herst. von Chromoxydverbb. aus Chromsäure, bzw. Chromaten 206*.
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Chlorechtes Chlorderivat des N-Dihydro-1,2,2′,1′-anthrachinonazins 43*. — Alizarin 117*. — Erzeugung echter schwarzer Färbungen auf der Faser 437*. — Arylamide der 2,3-Oxynaphthoesäure 617*. — Umwandlungsprodd. der ω-Dibrom-p-toluyl-o-benzoesäure 619*.
Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer Akt.-Ges. u. Bürgin (E.), Platinelektrode 1093*.
Chiaraviglio (D.) u. Corbino (O. M.), Dampfspannung des Nitroglycerins bei gewöhnlicher Temp. 726.
Chochrjakowa (W.), s.: Nametkin (S.).
Chondhury (J. K.), siehe: Datta (R. L.).
Chowdhuri (T.), siehe: Neogi (P.).
Christensen (H. R.), Verschiedene Impfmittel für Leguminosen 764.
Chur (M.), siehe: Fischer (Otto).
Ciamician (G.) u. Ravenna (C.), Bildung der Glucoside mit Hilfe der Pflanzen 20.
Ciusa (R.) u. Vecchiotti (L.), Einw. von Br auf einige Hydrazone 476.
Claasz (M.), Einw. von Aldehyden auf o-Aminophenylmercaptan. Darst. von Benzthiazolinen 142. — Einw. von Halogenverbb. auf Sulfurylindoxyl 490. — Sulfurylindoxyl 620*. — Sulfurylindigo u. Sulfurylisatin 737. — Indigochromophor 917.
Clapp (F. C.), Nichtspritzende Waschflasche 1100.
Clarens (J.), Trennung der gewöhnlichen

Metalle, deren Sulfide in verd. Säuren unlöslich sind 348.
lark (W. M.), siehe: Lubs (H. A.).
lausmann (P.), siehe: Gautier (A.).
lay (J.), Bau des Atoms 863.
leaves (H. E.), siehe: Cain (J. R.).
lementi (A.), Einw. der Arginase auf Kreatin 19. — Enzymat. Spaltung der Polypeptide durch Einw. der Extrakte tierischer Gewebe u. Organe 67. — Einw. der peptolytischen Fermente auf Polypeptide 68. — Möglichkeit, mit Formol die monosubstituierte Aminogruppe der Aminosäuren zu titrieren 201. — Ggw. des ureogenet. Ferments in der Leber des menschlichen Embryos u. ihre physiolog. Bedeutung 406. — Einw. der Leber von Vögeln, kaltblütigen Wirbeltieren u. Wirbellosen auf das Dipeptid d,l-Leucylglycin in vitro 500. — Physikochem. Eigenschaft des Leucylglycins u. Glykokolls 500. — Wrkgg. der ausschließlichen Ernährung mit Mais u. Reis mit besonderer Rücksicht auf das Problem der Vitamine 500. — Synthese von Glykocyamylglycylglycin 646. 1000.
lemo (G. R.), s.: Chattaway (F. D.).
lotworthy (H. R. S.), siehe: Caldwell (W.).
blentz (W. W.) u. Emerson (W. B.), Energieverteilung im sichtbaren Spektrum einer Acetylenflamme 1113.
oehn (A.) u. Sieper (G.), Bldg. u. Zers. des CO_2 im ultravioletten Licht 127.
oehn (A.) u. Stuckardt (K.), Einw. des Lichtes auf die Bldg. u. Zers. der Halogenwasserstoffe 453. 979.
oglievina (B.), „Dispargen"-Therapie des Fleckfiebers 416. — Intralumbale Dispargeninjektionen 761.
ohen (J. B.), siehe: Dakin (H. D.).
ohen (J. B.), Wooddroffe (D.) u. Anderson (L.), Menthylalkylester der Phthalsäure u. ihre Nitroderivv. 322.
ohen (L.), siehe: Frankforter (G. B.).
ohen (W. D.), Photochem. Reduktion von α-Diketonen 480. — Photochem. Reduktion von Benzophenon mit Milchsäure 480. — Photochem. Reduktionsgeschwindigkeit von fettaromat. Ketonen 655.
ohn (G.), Veredlung der natürlichen Alkaloide 661. — Zur Kenntnis des Kolophoniums u. der Abietinsäure 1016. — Künstliche Harzsäuren 1149.
ohn (J.) u. Heimann (W.), Verdauungslipämie 668.
ohn (R.), Spiritus aus Holz 285.
olani (A.), Uranylkaliumoxalate 645.
oleman (D. A.), siehe: Kopeloff (N.).
oleman (W. H.), Einfluß des europäischen Krieges auf die Teerdestillationsindustrie 1202.
Collart (L.), siehe: Goerens (P.).
Collet (P.), Verh. der als Detektoren verwendeten Galenite 713.
Collie (J. N.), Raumformel für Benzol 646.
Collin (E.), Banane u. ihre Nebenprodd. 744.
Collins (R. J.) u. Hanzlik (P. J.), Colorimetr. Best. von freiem Formaldehyd u. Hexamethylenamin 1075.
Colson (A.), Irrationaler Charakter der Löslichkeitsformeln u. die Befeuchtungswärmen 119. — Folgerungen aus dem Vergleich der reversiblen Lsgg. mit den gesättigten Dämpfen 214. — Rationeller Charakter der neuen Löslichkeitsformeln 712.
Comte, Öl von Croton Tiglium 510. — Nachw. der Trinkbarkeit des Wassers durch die chemische Analyse 1067.
Comucci (P.), Thulit- u. Pyroklerit-gestein 1188.
Conestabile (G. C.), siehe: Betti (M.).
Coninck (W. Oechsner de), siehe: Oechsner de Coninck (W.).
Conradi (H.) u. Bieling (R.), Fehlerquellen der Gruber-Widalschen Reaktion 1061.
Constandachi (A.), siehe: Schaarschmidt (A.).
Cook (A. N.), siehe: Jones (H. I.).
Corbino (O. M.), s.: Chiaraviglio (D.).
Corell (M.), siehe: Spiegel (L.).
Cornelius (H. P.), Alpines Vork. von Sapphirin 160.
Cosentino (G. C.), Einfluß der Kohlenhydrate auf die Gallenausscheidung beim Menschen 22.
Cosentino (G. G.), Wrkgg. der subcutanen u. intravenösen Injektionen von Adrenalin bei den Hunden 502. — Kohlenhydrate bei den Hämorrhagien 511. — Kohlenhydrate bei den Nierenleiden 511. — Kohlenhydrate bei den Herzleiden 591.
Cosmo (J. de) u. Quinaux (H.), Flüssighalten von Naphthalin in Mischungen mit Mineralölen bei gewöhnlicher Temp. 43*.
Cotte (C.), siehe: Cotte (J.).
Cotte (J.) u. Cotte (C.), Unters. einer prähistorischen Paste 358.
Cottrell (F. G.), Probleme des Niederschlagens von Rauch, Dämpfen u. Staub 80.
Courtot (C.), Unters. der Additionsprodd. der Indenverbb. 907. — Unterss. in der Reihe der Fulvene 1024.
Craifaleanu (A.), siehe: Bottazzi (F.); Quagliariello (G.).

Cramer (W.), Biochem. Mechanismus des Wachstums 669.
Crawford (F. M.), siehe: Schoch (E. P.);
Cremer (M.), Seuffert (R. W.), Berger, Pape u. Fabische, Zur Frage der Zuckerbildung. Versuche mit Glykokoll, Glycinanhydrid, Aminoäthylalkohol u. Glykolaldehyd 1045.
Crolbois (J.), Milchsäurefermente u. die Aufbewahrung der zur Viehfütterung bestimmten Futtermittel in Gruben 685.
Crone (A.) & Co., Herst. von Reserven unter Küpenfarbstoffen 39*.
Crowther (R. E.), Chromverstärkungsverf. 974. — Verhinderung der Umkehrung oder Polarisation in photograph. Negativen 974.
Csernel (E.), Ätiolog. Unterss. bei Fleckfieber 759.
Csernel (E.), Furka (A.), Gerlóczy (S.) u. Kaiser (K.), Vaccinetherapie der Variola 157.
Cumberland (E.), Elektrolyt. Prozeß zur Vermeidung der Korrosion von in Flüss. eingetauchten Metallen nach Cumberland 79.
Curtis (E. W.), siehe: Headley (F. B.).
Cusmano (G.), Reduktions- u. Oxydationsvorgänge in der Terpenreihe 573.
Cutolo (A.), Brechungsindex des Olivenöls mit Bezug auf den Säuregehalt u. die Ranzidität 1076.
Czaporowski (L.), siehe: Opolski (S.).
Czochralski (J.), Körnungsgrad u. physikalisch-techn. Eigenschaften der Metalle 961. — Metallographie des Zinns u. Formveränderung bildsamer Metalle 1113.

Dabrowska (S.), s.: Gieszczykiewicz (M.).
Dahl & Co. A.-G., siehe: Wülfing, Dahl & Co. A.-G.
Dains (F. B.), O'Brien (H. R.) u. Johnson (C. L.), Reaktionen der Formamidine. Einige Pyrazolonderivv. 1026.
Dains (F. B.) u. Stephenson (A. E.), Rkk. der Formamidine. Thiazolderivv. 1161.
Daish (A. J.), Ggw. von Maltase in gekeimter Gerste 1169. — Ggw. von Maltase in Laubblättern 1169. — Verteilung der Maltase in Pflanzen 1169.
Dakin (H. D.), Verss. über die Umsetzung von Oxy- u. Aminosäuren mit Nitrophenylhydrazin u. Bldg. von Glyoxalabkömmlingen 1119. — Oxydation von Aminosäuren zu Cyaniden 1142.
Dakin (H. D.), Cohen (J. B.), Daufresne (M.) u. Kenyon (J.), Antiseptische Wirkung von Körpern der Chloramingruppe 1047.
Dalimier u. Lévy-Franckel, 102 von Danysz bei der Behandlung der bösartigen oder schweren Syphilis 343.
Danaila (N. v.) u. Candea (C.), Konstitution der Phenol- u. Dimethylanilinthionaphthenchinone u. ihrer Farbabkömmlinge 489.
Danecki (A.), siehe: Kehrmann (F.).
Daniels (E. A.), siehe: Hunter (W. H.).
Daniels (F.), Adiabatisches Calorimeter 1099.
Danne (J.), Radiumemanation; Eigenschaften, Erzeugung u. mediz. Anwendung 1.
Danysz (J.), Ursachen der nach Injektion von Prodd. der Arsenobenzolgruppe beobachteten Störungen u. anaphylaktische Krisen 830.
Darrah (J. E.) u. Mac Arthur (C. G.), Stickstoffhaltige Bestandteile des Gehirnlecithins 827.
Datin (P.), Maximaltensionen der Dämpfe des Camphers bei mittleren Tempp. 1015.
Datta (R. L.) u. Chatterjee (N. R.), Bldg. von Chlorpikrin u. Tetrachlorchinon durch Einw. von Königswasser auf organ. Substanzen 1134.
Datta (R. L.) u. Chondhury (J. K.), Verwendung von Chlorsäure als Reagens in der organ. Chemie 565.
Datta (R. L.) u. Fernandes (F. V.), Chlorieren mittels Königswasser. Chlorierung der Kohlenwasserstoffe 1133.
Daude, Zuckergewinnung aus Melasse mittels Osmose 961.
Daufresne (M.), siehe: Dakin (H. D.).
Dauvillier (A.), s.: Ledoux-Lebard (R.).
Dauzère (C.), Krystallisation des Phenyloxyds 86. — Bldg. eines Zellgewebes während der Krystallisation 251.
Davidsohn (J.), Best. des Unverseifbaren in Ölen u. Fetten 1076.
Davies (E. L.), Gasolin aus Kohlenwasserstoffölen von hohem Kp. 286.
Davis (W. A.), Funktion der Maltase beim Stärkeabbau u. ihr Einfluß auf die amyloklast. Wirksamkeit von Pflanzenmaterialien 1168.
Davisson (B. S.), Titrimetr. Best. der Nitrite 1072.
Dawes (H. F.), Bldg. von Bildern durch krystallinische Medien 869.
Day (A. L.), siehe: Becker (G. F.).
De (R.) siehe: Rây (P. C.).
Dean (H. F.) u. Nierenstein (M.), 2-Oxy-1-keto-4-methylen-1,4-dihydronaphthalin 656.
Dean (J. C.), Geheimnisse der Materie 784.

ebains (E.), siehe: Nicolle (M.).
e Bruyn (L.), s.: Lobry de Bruyn.
ebye (P.), Feinstruktur wasserstoffähnlicher Spektren 1104.
ebye (P.) u. Scherrer (P.), Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht 542. 1105.
elabrière (N.), siehe: Bridel (M.).
elacre (M.), Über die Konstitution des Dypnopinakons u. seiner Derivate 1019.
eleanu (N. T.), Peptolytisches Enzym, von Ficus Carica L. 498.
eliperi (D.), siehe: Mascarelli (L.).
eming (H. G.), Anwendung von Diagrammen bei chem. Berechnungen 238.
emoussy (E.), Einfluß des H_2O_2 auf die Keimung 149.
empster (A. J.), Ionisation u. Dissoziation von Wasserstoffmolekülen u. die Bldg. von H_3 84.
enigès (G.), Rk. der eine Phenolgruppe enthaltenden Alkaloide pflanzlichen oder tierischen Ursprungs 959.
erby (I. H.) u. Yngve (V.), Dissoziationsspannungen gewisser Chloridhydrate etc. 1111.
rnby (K. G.), Unters. über die Kinetik einer enzymat. Hydrolyse des Glycylglykolls 1121.
uss (J. J. B.), Unters. über Tee. Aschengehalt, Gehalt an löslichen Stoffen, Gerbstoffgehalt, Gehalt an ätherischem Öl 588.
utsche Mertensgesellschaft, Druckform aus Eisen, Zink, Aluminium etc. für Ätzzwecke 708*.
utsch-englische Quarzschmelze, Destillationsapp. zur raschen Gewinn. kleiner Mengen möglichst reinen Wassers 44*.
utsch-Koloniale Gerb- & Farbstoff-Gesellschaft Kondensationsprodd. aus 1- oder 2-Aminonaphthalinmono- u. -disulfosäuren oder Gemischen dieser Säuren u. Formaldehyd 289*. — Kondensationsprodd. aus α- oder β-Naphthol, bzw. deren Sulfosäuren 290*. 32*. — Kondensationsprodd. aus 1- der 2-Aminonaphthalinmonosulfosäuren . Formaldehyd 532*. 1096*. — Kondenationsprodd. aus Salicylsäure oder deren ernhomologen u. Formaldehyd 618*.
vaux (H.), Einw. der Salzlösungen uf die lebenden Pflanzen: umkehrbare erdrängung eines Teiles der in den flanzen enthaltenen bas. Substanzen 32.
venter (C. M. van), Galvanische Verdelung von Metallen in wss. Lsg. 458. - Verhältnis des Veredelungsgrades von l gegenüber Zink 459.
vald (F.), Mehretagiger Ofen zum Rösten, Calcinieren etc. zur Darst. von Sulfat 860*.
Dey (M. L.), siehe: Rây (P. C.).
Dhar (N.), Elektrolytische Dissoziationstheorie 539.
Dhar (S.), Xanthonderivv. u. Xanthonfarbstoffe 1163.
Dhéré (C.) u. Vegezzi (G.), Saures Hämochromogen 575. — Einfluß des Reduktionsgrades der Hämochromogene auf ihre Spektraleigenschaften 911.
Dhommée (R.), Best. des Eiweißes im Harn 112. 524. — Best. der Alkalinität des Wassers 239.
Diakonoff, siehe: Zunz (E.).
Dieckmann (W.), Adolf von Baeyers Arbeiten über die Harnsäuregruppe 86. — Vermeintliche Isomerieerscheinungen beim Ketoacetyldibenzoylmethan 801. — Zur Kenntnis des Formylphenylessigesters u. Oxalessigsäuremethylesters 803.
Diehl (O.), Echte Färbung 285. — Interessante Oxydation auf der Faser 854. — Zur Kenntnis des Schwarzreservedrucks 1085.
Diels (O.) u. Fischer (Ernst), Über das N-Demethylokodein 399.
Diels (O.) u. Schleich (K.), Bldg. u. Eigenschaften der aus 1,2-Diketonen u. Benzamidin entstehenden Verbb. 392.
Diénert (F.) u. Gizolme (L.), Einfluß der Algen der unter Wasser befindlichen Sandfilter bei der Reinigung des Wassers 775.
Diepolder (E.), siehe: Fischer (Otto).
Dießelhorst (H.) u. Freundlich (H.), Schlierenbildung in kolloiden Lösungen; Verf., die Gestalt von Kolloidteilchen festzustellen 45.
Dießelhorst (H.), Freundlich (H.) u. Leonhardt (W.), Doppelbrechung des Vanadinpentoxydsols 460.
Dieterich (W.), Intravenöse Isopral-Äther-Kochsalznarkose 513.
Dietrich (H. H.), Schwebe- u. Hängebahnen in der chem. Industrie 284.
Dilthey (W.), Pyryliumverbb. 1028.
Dilthey (W.) u. Last (E.), Einw. von Arylmagnesiumhalogeniden auf Dicarbonsäuren 1028.
Dimroth (O.) u. Fick (R.), Farbstoff des Kermes 135.
Dimroth (O.) u. Schultze (Ernst), Abbau von Oxyanthrachinonen zu Derivv. des Naphthochinons 138. — Über Anthradichinone 138.
Dinamite Nobel-Società Anonima, Sprengstoffe 965*.
Dinkler u. Schumann, Perkaglycerin u. Glycerinersatzmittel 684.

Dinnendahl(R.W.) Akt.-Ges., Rationelles Trocknen in der chemischen Industrie 1081.
Ditmar (R.), Vulkanisationsbeschleuniger (Katalysatoren) 528.
Dittler (E.) u. Graffenried (A. von), Best. von Wo nach R. Fieber. Trennung des Sn u. Wo 602.
Dittrich (G.), Todesfall nach dem Genuß von Inocybe frumentacea (Bull.) 1055.
Dixon (W. E.) u. Halliburton (W. D.), Die Cerebrospinalflüssigkeit. Kreislauf 185.
Dobbin (L.), Crums u. Marshalls Probe auf Mangan 31.
Doctor (K.), Nachw. von Typhusbacillen im Harn 698.
Döhle (W.), siehe: Rassow (B.).
Doelter (C.), Mineralschätze der Türkei 108. — Die Mineralschätze der Balkanländer u. Kleinasiens [442]. — Natur der Mineralfarben 1063. — Natürliches u. künstliches Ultramarin 1064.
Döring (T.), Metallanalyse 1072.
Dold (H.) u. Li mei ling, Bakteriolog. Unterss. über die faulen Eier der Chinesen 1056.
Dollinger (J.), Gewinnung der Bzl.-KW-stoffe aus Steinkohlengas u. neue Leichtölanlage des Gaswerkes Wien-Simmering 964.
Domanitzki (N.), Ätherate der Magnesiumhalogenide 313.
Donath (E.), Reinigung des Graphits, besonders von S u. Fe 546. — Zur Geschichte der Kenntnis der Stickstoffquellen der Hefe 751.
Dorée (C.) u. Orange (L.), Ozonide des Cholesterins. Einw. von Br auf Benzoesäurecholesterylester 84.
Doroschewski (A.) u. Pawlow (G.), Bedingungen der Oxydation organ. Substanzen mit $KMnO_4$ 217.
Dorset (M.) u. Henley (R. R.), Erzeugung von klarem u. sterilisiertem Antihogcholeraserum 587.
Dorssen (S. van) u. Ruyven (B. H. van), Quantitatieve Analyses [625].
Dott (D. B.), Einfluß des Krieges auf die Erzeugung von Alkaloiden 1081.
Draghetti (A.), Nährstoffgehalt der Abwässer u. ihre Verwendung zu Düngerzwecken 700.
Draisbach (F.), siehe: Neumann (B.).
Drakeley (T. J.), Einfluß von Eisenpyriten auf die Oxydation der Kohle 1201.
Drawe (P.), Ermittlung der Kakaoschalen 242.
Dressel, siehe: Pötter (E.).
Droste, Formaldehyd als Getreidebeiz 685.
Drucker (K.), siehe: Ostwald (W.).
Drummond (J. C.), Volumetr. Best. de Gesamtschwefels u. der Sulfate in kleine Harnmengen 1190. — Wachstum vo Ratten bei künstlichen Kostsätze die Lactose enthalten 1176. — Beo achtungen über das Wachstum jung Hühner unter Laboratoriumsbedingu gen 1176.
Dubsky (J. V.), Einw. absoluter Salpete säure auf das 3,5-Diketo-1-methylhex hydro-1,4-diazin 62. — H_2O_2 als Ve seifungsmittel 226. — Vereinfachte qua titative Mikroelementaranalyse organ scher Substanzen 595. — siehe: Fra chimont (A. P. N.).
Dubsky (J. V.), Beer (T.) u. Frank (H. Affinitätsabsättigung der Haupt- Nebenvalenzen in den Verbb. höhe Ordnung 217.
Dubsky (J. V.), Izdebska-Domańsk (S.) u. Wensink (W. D.), Einw. a soluter Salpetersäure auf Derivv. d Iminodipropionsäure 63.
Dubsky (J. V.) u. Wensink (W. D. Direkte Nitrierung aliphatischer Imin verbb. 63. — Zur Kenntnis des Imin diisobutyronitrils 172.
Düggeli (M.), Unterss. über die Mikr flora von Handelsmilch 194.
Dumée, siehe: Lindet.
Dunn (F. P.), siehe: Brady (O. L.).
Du Pont de Nemours Powder C (E. J.), Celluloidartige Massen a nitrierten Cellulosen 246*.
Durain, siehe: Bierry (H.).
Durand & Huguenin A.-G., Weiß- od Buntreservieren von mit Chromfarbe unter Zusatz einer Chrombeize z färbenden Waren 359*.
Durand (J.), siehe: Murat (M.).
Durand (L.), Huguenin & Co., sieh Farbwerke vorm. L. Durand, H guenin & Co.
Durieux, Französ. Herst. der Laborat riumsfilter 769.
Duschkow-Kessiakoff (C.), Alau nekrose des Zahnfleisches 946.
Dymling (O.), Amboceptorquantität b der Wassermannschen Rk. 760.

Eakle (A. S.), Xanthophyllit in krysta linem Kalkstein 839.
Eastlack (H. E.), siehe: Smith (A.).
Eaton (B. J.) u. Grantham (J.), Vu kanisationsverss. mit Plantagenpar kautschuk. Ursache der Variabilität einige dabei rückwirkende Umstän 1087.

Ebeling (E.), siehe: Kuhn (P.).
Ebert (R.), siehe: Gattermann (L.); Hofmann (K. A.).
Eble (P.), siehe: Seel (E.).
Eckardt (W.) & Hoteg (E.), Kalkhydrat 782*.
Edelmann (A.), Portative Eiweißprobe für den Truppenarzt 524.
Eder (J. M.), Bogenspektrum des Yttriums 455.
Eder (J. M.) u. Valenta (E.), Herst. photographischer Präparate 436.
Edgar (G.), Best. von Kupfer u. Eisen 844.
Edwards (A.), Best. von Benzol u. Toluol in Handelsgemischen 349.
Edwards (V. C.), siehe: Wheeler (A. S.).
Effront (J.), Einfluß der Salze auf die Amylolyse des Brotes 69. — Einfluß der Phosphate bei der Amylolyse innerhalb des Magens 675.
Eggleston (C.), siehe: Hatcher (R. A.).
Egloff (G.), siehe: Morgan (J. L. R.).
Ehrenberg (P.), Reizdüngemittel u. ihre Bedeutung 595.
Ehrenberg (P.) u. Schultze (Karl), Zur Klärung der „Manganfrage" 595.
Ehrich & Graetz u. Podszus (E.), Sauerstofffreie Elemente der Gruppe Si, Zr, B u. a. 114*.
Ehrlich (F.) u. Lange (F.), Biochem. Abbau sekundärer u. tertiärer Amine durch Hefe u. Schimmelpilze 411.
Ehrlich (J.), Best. von A. in Ggw. von Phenol 241.
Eichelbaum (G.), Konservierung von Eiern 25.
Eichler (H.), Gase u. lichtelektr. Effekt 632.
Eichwald (E.), siehe: Abderhalden (E.).
Eicke, Eiweißnachweis im Harn 697.
Einhorn-Bodzechowski (M.), siehe: Guye (C.-E.).
Eiser (O.), siehe: Ullmann (F.).
Elektrische Werke München Dr. Adolph Pietzsch & Co., H_2O_2 aus Wasserdampf 288*.
Elektrizitäts-Akt.-Gesellschaft vormals Schuckert & Co., Wasserelektrolyse mit in den Elektrolyten eintauchenden Gasglocken 1093*.
Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Gesellschaft), Körper aus Stoffen mit praktisch zusammenfallendem Sinterungs- u. Schmelzpunkt 166*. — Reinigung u. Aufteilung von Leim u. Gelatine beliebiger Herkunft u. a. mit Hilfe des elektrischen Stromes 360*. — Reinigung leim-, bzw. gelatinegebender Körper 622*. — Auslaugen pflanzlicher, tierischer oder mineralischer Stoffe 858*. — Reinigen von Flüssigkeiten 858*. — Trennung adsorbierter, kolloider, löslicher oder fein verteilter Körper von den ihnen als Träger dienenden Stoffen 1093*. — Metalladsorptionen 1094*.
Elias (A.), siehe: Simonis (H.).
Elkan (L.), Erben G. m. b. H., Wasserstoff 860*.
Ellington (O. C.), siehe: Chattaway (F. D.).
Ellis (C.), Flammenlose Verbrennung 79.
Ellis (J. H.), Freie Energie der HCl in wss. Lsg. 544. — Chem. Aktivität der Ionen der HCl, bestimmt durch Messungen der EMK. 786.
Elster (J.) u. Geitel (H.), Stromschwankungen in Vakuumröhren bei Ggw. von Alkalimetallen u. a. 542.
Emerson (W. B.), s.: Coblentz (W. W.).
Emich (F.), Über Spektralanalyse 871. — Mikrochem. Arbeitsmethoden 1069.
Emmerich, siehe: Gemünd (W.).
Emmerich (E.) u. Wagner (G.), Typhusinfektion u. -immunität 234.
Emmerling (O.), Biolog. Reinigung von Mälzereiabwässern 204.
Emmert (B.), 4-Oxypiperidin 41*. — Verbb. des Pyridins mit den Alkalimetallen 60. — 4-Oxypiperidin u. am Stickstoff alkylierte Abkömmlinge 116*. — N- u. C-Homologe des 4-Oxypiperidins 116*.
Emslander (F.), Wasserstoffionenkonzentration im Biere u. bei dessen Bereitung 612.
Emslander (R.), Analyse natürlicher Wässer durch die elektr. Leitfähigkeitsmethode 277. — Best. des Aminostickstoffs durch Gasanalyse 770.
Enell (H.), Titrimetr. Verss. mit Wasserstoffsuperoxyd etc. 842.
Engel (C. S.), Vermehrung unserer Fettvorräte 777.
Engwer, Salvarsanausscheidung im Urin als Wertmesser konz. Injektionen u. großer Infusionen 946.
Ephraim (F.) u. Kornblum (I.), Natur der Nebenvalenzen. Komplexe mit Schwefeldioxyd 721.
Epstein (Paul S.). Theorie des Starkeffektes 541. — Lichtelektr. Effekt u. β-Strahlung radioaktiver Substanzen 541. — Anwendung der Quantentheorie auf die Theorie des lichtelektr. Effektes u. der β-Strahlung radioaktiver Substanzen 715.
Erban (F.), Best. der Ricinussäure in Ölpräparaten 604. 1076.
Erdmann (E.), siehe: Wigand (A.).
Erlenmeyer (E.), Aktive Zimtsäuren 57.
Ernst (A.), Auskleidung eiserner Gefäße 433. — Wasserfiltration 1100.

Erste Fabrik künstlicher Mühlsteine u. Mühlenbauanstalt in Sandau, Kommandit-Gesellschaft E. J. Heller, Künstlicher Mühlstein 624*.
Esch (W.), Teilweise Ausscheidung des in vulkanisierten Kautschukabfällen enthaltenen gebundenen Schwefels 441*.
Eschmann (H.), siehe: Chemische Fabrik Brugg.
Espenhahn (E. V.), Best. des Schwefels in erschöpfter Gasmasse 520.
Estelle (A.), Verarbeitung von im wesentlichen aus Schwefelverbb. des Eisens bestehenden sulfid. Erzen u. Hüttenprodd. 620*.
Ettinger (A.), Poröse, mit hoch isolierenden Stoffen getränkte Isolatoren aller Art 708*.
Euler (B.), siehe: Euler (H.).
Euler (B.) u. Euler (H.), Nachw. von Gärungsenzymen im Tierkörper 929.
Euler (H.), Löslichkeit der Aminobenzoësäuren in Salzlsgg. 1121. — s.: Euler (B.).
Euler (H.) u. Euler (B.), Giftwirkung auf Enzyme in der lebenden Zelle 405.
Euler (H.), Gert (H.) u. Löwenhamm (E.), Gegenseitige Beeinflussung zweier verschiedener Hefen 411.
Euler (H.) u. Hammarsten (H.), Zur Kenntnis der Gärungsaktivatoren 934.
Euler (H.) u. Svanberg (O.), Zusammenhang zwischen Kohlenhydrat- u. Phosphatstoffwechsel bei Diabetes 942.
Euler (H. von), Lichtspaltung von Halogenessigsäuren in Bzl. u. Äther 313.
Euler (H. von) u. Löwenhamm (E.), Klasse von Löslichkeitserhöhungen: Benzoesäure u. Salicylsäure 568.
Evans (E. J.), Starkeffekt an der Spektrallinie 4686 Angström 871.
Evans (P. N.), Kp. u. Kondensierungspunkt von Alkohol-Wassergemischen 249.
Eve (A. S.), Konstitution des Atoms 45.
Evers, Tuberkulosebehandlung 1181.
Evvard (J. M.), siehe: Lamb (A. R.).
Ewins (A. J.), Isolierung von Methylguanidin nach der Silbermethode 1126.

Fabische, siehe Cremer (M.).
Fahl (F.), Niederschlagen von aus Kühlern o. dgl. entweichenden Gasen oder Dämpfen 780*.
Fahrion (W.), Fette Öle im Lichte der mesomorphen Polymerisation 37. — Fetthärtung 285. — Zur Kenntnis des Ricinusöles 580. — Gerbereichemie 704. — Firnis- u. Lackchemie 777. — Theoret. Fettchemie im Jahre 1915 1084.
Fajans (K.) u. Fischler (J.), Löslichkeit der Salze isotroper Elemente 214.
Fajans (K.) u. Lembert (M.), Relative Atomgewichtsbest. isotoper Elemente 214
Falco (F.), siehe: Gutbier (A.).
Falco (G.), Autolyse u. Verdauung nach dem Tode 1042.
Falk (K. G.) u. Sugiura (K.), Durchlüftungsmethode u. Erhitzungsmethode der Kjeldahlschen Stickstoffbest. 843 — Enzymwirkungen 826.
Fallada (O.), Farbentiefe des Ehrlichschen Saccharans 699.
Fallada (O.) u. Greisenegger (I. K.), Kalk-Magnesiaverhältnis des Bodens in seiner Bedeutung für den Samenertrag der Zuckerrübe 685.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Gelbe Schwefelfarbstoffe 43*. 293*. 441*. — Neuerung beim Druck von Textilstoffen 205*. — Kohlenhydratphosphorsäureester 244*. — Essigsäure aus Acetylen durch Elektrolyse 245*. — Alkaliacetone u. Oxyisopropylderivv. von Kohlenwasserstoffen 288*. — Haltbare Verb. aus H_2O_2 u. Carbamid 289*. 861*. — Trisazofarbstoffe 291*. 533*. — Nachchromierbare Farbstoffe der Pyronreihe 292*. — Schwefelfarbstoffe 292*. 1097*. — 5,8-Dichlor-1-nitronaphthalin 359*. — Baumwollfarbstoffe 360*. — Azofarbstoffe 439*. — Triarylmethanfarbstoffe 440*. — Derivv. der Barbitursäure 531*. — Verhütung des Ausflockens von Kalkseife in Waschbädern 616*. — α-Methylcumarone 618*. — 3-Nitro-1-aminobenzol-6-sulfosäure 780*. — Waschechte Färbungen auf der Faser 1093*. — Schwarze Färbungen auf Wolle 1203*.
Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Grüne beizenziehende Farbstoffe 621*. — Kondensationsprodd. der Anthrachinonreihe 781*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von in Wasser lösl. Derivv. der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure 40*. — Isatin 41*. — 5-Nitro-1-alkylaminoanthrachinone 41*. — Anthrachinon-α-mercaptane, bzw. Anthrachinon-α-disulfide 42*. — Haltbare Präparate der Alkalisalze des 3,3^1-Diamino-4,4^1-dioxyarsenobenzols 43*. — 2,9,10-Trichloranthracen 81*. — Sulfochloride der Naphthalinreihe 81*. — Wasser- u. serumlösl. Eiweißsilberglykocholat oder Eiweißderivatsilberglykocholatverbindungen 81*. — Diarylidobenzochinone 117*. — 9,10-Dihalogenanthracen-β-monosulfosäuren 208*. — Anthrachinon 208*. — Acetaldehyd aus Acetylen 244*. 288*. — Unsymm. aromat. Arsenoverbb. 245*. — Triarylmethanfarbstoffe 291*. 360*. — Aluminiumalkoho-

late 438*. — Monoazofarbstoffe für Wolle 439*. — Stickstoffhaltige Kondensationsprodukte der Anthrachinonreihe 440*. — Alkylester der 1-Aryl-4-diäthylaminoäthyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure 531*. — Oxyphenylchinolindicarbonsäure 532*. — Brom-α-oxyanthrachinone 533*. — Oxytolylchinolincarbonsäuren 618*. — Mononitrocarbazole 620*. — Bismethylaminotetraminoarsenobenzol 620*. — Dianthrachinonylendioxyde 621*. — Chlorechte, chlorhaltige, blaue Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe 622*. — Färben von Haaren, Pelzwerk usw. 705*. — Aminoderivv. der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure u. ihre Substitutionsprodd. 707*. — Stickstoffhaltige Arsenobenzolderivv. 780*. — Erzeugung echter türkischrotähnlicher Färbungen 857*. — Darst. eines Bismethylaminotetraminoarsenobenzols 861*. — 2,3-Oxynaphthoesäureamid u. dessen Derivv. 1094*. — Arylamide der 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure 1095*. — Gelbe chromierbare Monoazofarbstoffe 1096*. — Fein verteilte, pigmentartige Farbstoffe der N-Dihydro-1,2,2¹,1¹-anthrachinonazinreihe 1097*.

Fascetti (G.), Käselabersatzstoffe 102.

Faucon, siehe: Massol.

Faust (J.), Chlorwasser 529*.

Fazi (R. de), Synthese der α-Äthyl-β-phenylzimtsäure u. α-Äthyl-β-diphenylmilchsäure 13. 573. — Rk. der Aldehyde 567. — Synthese des α-Methyl-β-phenylindons 574.

Fedeli (A.), Hämolyse durch Metallpulver 1038. — Hämolyse durch kolloidale Metalle u. durch Serometalle 1038.

Fedorovitch (A. I.), Blutparasiten bei einem Falle von chronischem Fieber 342.

Feen (F. van der), Best. des Molekulargewichts von Eiweiß 401. — Osmot. Druck von kolloidalem Eisenoxydhydrat 638.

Fehn (H.), Unschädliche Düngemittel aus Braunkohlenasche 862*.

Feigl (J.), Auftreten von Hämatin im Blute bei Vergiftung mit Chloraten 186.

Feigl (J.), Knack (A. V.) u. Koopmann (H.), Umsatz u. Ausscheidung von Blutfarbstoff: Hämoglobinämie, Hämatinämie u. Hämoglobinurie 583. — Chem. Blutuntersuchungen an den Teilnehmern eines Armee-Gepäckmarsches. Reststickstoff u. seine Komponenten, Blutzucker u. Dichte 930.

Felix (A.), siehe: Weil (E.).

Fellenberg (T. von), Best. des Antimongehaltes von Gespinstfasern 426.

Fellner (C.), siehe: Gutbier (A.).

Fendler (G.), Verzinkte Gefäße für Einmachezwecke 1055.

Fendler (G.) u. Borinski (P.), Nährhefe als Nahrungsmittel 150.

Fendler (G.), Schikorra (G.) u. Stüber (W.), Ersatzmittel für Nahrungsmittel etc. 676.

Fenger (F.), siehe: Long (J. H.).

Fermi (C.), Lebensdauer des Wutgiftes in der Mundhöhle wutkranker Tiere im Leben u. nach dem Tode u. a. 407. — Einfluß der injizierten Menge, der Verdünnung u. der Filtration auf den Schutzwert der Tollwutnervensubstanz etc. 593.

Fernandes (F. V.), siehe: Datta (R. L.).

Ferrand (V.), Änderung der Methode zur Sterilisierung des Trinkwassers durch Natriumhypochlorit 414.

Ferrier (O.), Bakteriolog. Unters. von mit spezifischem Serum behandelter Meningitis cerebrospinalis 26. — Ein in der cephalorhachitischen Flüss. nach einem infolge Verwundung entstandenen Gehirngeschwür aufgefundener Bacillus 587. — Cephalorhachit. Flüss. der Tetanuskranken 758.

Fester (G.), Auslaugung von Vanadinerzen 860*.

Fibern Manufaktur-Akt.-Ges., Fäden, die den geknüpften Hanf ersetzen 38*.

Fichtenholz (A.), s.: Bourquelot (E.).

Fichter (F.) u. Brunner (E.), Elektrochem. Oxydationsprodd. des Phenols 899.

Fichter (F.) u. Müller (E.), Erschwerung der Seide mit Stannichlorid als chem. Rk. 963.

Fichter (F.) u. Osterwalder (R.), Fällung von Magnesiumsalzlösungen durch Ammoniumcarbonat 549.

Fick (R.), siehe: Dimroth (O.).

Field (A. J.), Chromoxyd 240.

Filipow (O.), Konstitution der KW-stoffe Gustavsons: Vinyltrimethylen u. Äthylidentrimethylen 218.

Filippi (E.), Chem. u. physiolog. Erkennung mehrerer Alkaloide in derselben Lsg. 604.

Filippo (J. D.) u. Adriani (W.), Veraschen von kochsalzhaltigen Nahrungsmitteln; Rk. zwischen Kohlenstoff u. Kochsalz 428.

Findlay (L.), siehe: Paton (D. N.).

Finzi (C.), Bas. Eigenschaften der Sulfoxyde 1131.

Fischer (C.), Darst. von elektr. Kraftfeldern mit Gipskrystallen 631.

Fischer (C. C.), Örtliche Anwendung des Asthmolysins 1182.

Fischer (Emil), Isomerie der Polypeptide 727.

Fischer (Emil) u. Bergmann (M.), Galloylderivv. des Traubenzuckers u. Vergleich mit der Chebulinsäure 132.
Fischer (Emil) u. Mechel (L. von), Bldg. aktiver, sekundärer Aminosäuren aus Halogensäuren u. primären Aminen 378.
Fischer (Emil) u. Nouri (O.), Synthese des Phloretins 1025.
Fischer (Ernst), siehe: Diels (O.).
Fischer (Franz), Überführung der Steinkohle in lösliche Stoffe durch Ozon 1090.
Fischer (Franz) u. Baerwind (E.), Gleichrichterwirkung des Siliciums u. seine Stellung in der elektrochem. Spannungsreihe 722. 873.
Fischer (Franz) u. Gluud (W.), Kohlenextraktion mit flüss. schwefliger Säure 1089. — Ergiebigkeit der Kohlenextraktion mit Benzol 1089.
Fischer (Franz) u. Niggemann (H.), Bldg. von Toluol durch Einw. von wasserfreiem $AlCl_3$ auf Xylol u. Benzol 897.
Fischer (Franz) u. Schneider (W.), Aufarbeitung des Braunkohlengeneratorteers 963.
Fischer (Hans), Giftigkeit etc. der natürlichen Porphyrine u. a. 1159. — Harn und Kot des Porphyrinpatienten 1160. — Zur Kenntnis der Lithofellinsäure 1161. — Porphyrinurie 1183.
Fischer (Hanns), Beurteilung von Bienenwachs 77. — Aufgaben der Wachschemie 357. — Kaliabwasser u. Seifenindustrie 700. — Alkoh. Getränke Ostindiens 853. — Wachserzeugung Deutschlands etc. 1085.
Fischer (Herm.), Leistungen stickstoffsammelnder Bakterien im Wasser u. im Boden unter Wasserbedeckung 764.
Fischer (Ilse), siehe: Noorden (C. v.).
Fischer (Martin H.) u. Hooker (M. O.), Entstehen u. Zergehen von Emulsionen 47. — Analogie des Verhaltens von Emulsionen u. des Verhaltens von Fett im Protoplasma 402. — Nachahmung von Schleimbildung 925.
Fischer (Otto), Bauer (C.), Hammerschmidt (F.) u. Kern (W.), Unterss. über einige Dioxynaphthaline 807.
Fischer (Otto) u. Chur (M.), Elektrolyt. Darst. von N-Methyl-α-pyridon u. einiger N-Methylchinolone 738.
Fischer (Otto) u. Guthmann (H.), α-Halogenderivv. des Chinolins u. Toluchinolins 739.
Fischer (Otto), Steinhäuser (E.) u. Diepolder (E.), Derivv. des Pyridins u. Chinolins 740.
Fischer (Wilfried), Wrkg. kleinster Gaben von Äthylalkohol auf das isolierte Herz 503.
Fischler (J.), siehe: Fajans (K.).
Flamm (L.) u. Schumann (R.), Geschwindigkeitsabnahme der α-Strahlen in Materie 634.
Fleckseder (R.), Ausschwemmung von Typhusagglutininen durch Fieber verschiedener Herkunft 196. — Wrkg. der Vaccinebehandlung des Typhus abdominalis 196.
Fleury (E.), Nachw. des Arsens in den abführenden Sulfaten 597.
Flexner (S.), Örtliche spezif. Therapie von Infektionen 27.
Flier (G.), siehe: Rakusin (M.).
Floer (H.), Schmerzstillendes Gurgel- und Mundwasser 159.
Floess (R.), siehe: Mitscherlich (A.).
Florin (H. B. de), siehe: Büeler de Florin (H.).
Flusser (E.), Behandlung der Skabies 1182.
Fock (A.), Existenz, Größe und Best. der Krystallmoleküle 768.
Förg (R.), Lagermetalle 1198. — Initialimpuls. Moderne Sprengkapseln 1203.
Folkmar (E. O.), Parenterale Rohrzuckerinjektionen und die „angebliche" Invertinbildung 585.
Fonrobert (E.), siehe: Harries (C.).
Fonzes-Diacon u. Astruc (A.), Kriegsverband mit nascierendem, löslich gemachtem Jod 1059.
Forbes (E. B.), Mineral. Elemente in der tierischen Ernährung 665.
Foresman (G. K.), Natriumlampe zu polarimetrischen Arbeiten 167.
Fornet (A.), Wassergehalt einer Substanz, analytisch einwandfreie Best. und die Beschleunigung derselben 346. — Best. des Wassergehaltes in Nahrungs- und Futtermitteln 842.
Forstner (E.), Wetterfeste Anstrichmasse 166*.
Forsythe (W. E.), siehe: Hyde (E. P.).
Fouassier (M.), siehe: Trillat (A.).
Fouque (G.), Anordnung zur Sublimation und Wägung kleiner Jodmengen 783.
Fouqué (H.), Fermente des Ananasweines 154.
Fränkel (S.), Laboratoriumsvakuumtrockenschrank 167. — Kühler 363.
Fränkel (S.) u. Fürer (E.), Therapie maligner Neoplasmen. Angebliche Immunität röntgenbestrahlter Tiere 415.
Fränkel (S.) u. Rainer (J.), Cyclische Aminosäuren im Secale cornutum 65.
Franchimont (A. P. N.) u. Dubsky (J. V.), Einw. von reiner Salpetersäure auf aliphatische Iminoverbb. 377.
Franck (H. H.), Richard Willstätters

Unterss. auf dem Gebiete des Blatt- und Blutfarbstoffes 1153.
Franck (J.) u. Hertz (G.), Kinetik und Elektronen und Ionen in Gasen 867.
Franco (S. di), Cyclopit von Santa Maria la Scala (bei Acireale) 518.
François (M.), Charakterisierung der Fette durch Rosanilindisulfit 76.
François (M.) u. Boismenu (E.), Nachw. u. Best. des freien oder gebundenen Glycerins 772.
François (M.) u. Lasausse (E.), Prüfung der Arsenigsäure- und Natriumarseniatgranules 775.
François (M.) u. Luce (E.), Prüfung des Morphinchlorhydrats etc. 34.
Frank, siehe: Burrel (G. A.).
Frank (A.), Anreicherung phosphorsäurehaltiger Mineralien 42*.
Frank (F.) u. Marckwald (E.), Dracorubinprobe für die Lösungsmittel in der Kautschukindustrie 605.
Frank (H.), siehe: Dubsky (J. V.).
Frank-Philipson (A.), Bleichen von Holz 118*.
Frankforter (G. B.) u. Cohen (L.), Best. von Aceton in Systemen von Methylalkohol, Wasser u. Kaliumfluorid u. a. 603.
Franzen (H.) u. Fürst (B. v.), o-Amino-β-benzylphenylhydrazin 792. — Über das p-Acetylaminophenylhydrazin und das Benzal-m-aminophenylhydrazin 794.
Frédoux, siehe: Barthe (L.).
Freiberger (M.), Unters. zum Rauhen bestimmter, halbgereinigter Baumwollgewebe auf ihre Eignung zur Weiterverarbeitung in der Färberei, Druckerei und Appretur 615. 1088.
Frenzel (W.), Gasdurchlässigkeit von gummierten Ballonstoffen 614.
Frerichs (G.), Prüfung des Walrats 282. — Prüfung von Gelatine auf schweflige Säure 283. — Prüfung des Lithiumcarbonats auf Magnesiumcarbonat 956. — Katalytische Fetthärtung 962. — Gasheizung nach Frerichs und Normann 968.
Frerichs (G.) u. Mannheim (E.), Best. des Traubenzuckers im Harn 162.
Fresenius (F.) u. Zimmer (A.), Färben von toten und lebenden Haaren, Pelzen, Fellen u. dgl. 358*. — Färben von Leder etc. 857*.
Freund (H.), siehe: Gottlieb (R.).
Freund (M.) u. Speyer (E.), Reduktion des Thebains und Phenyldihydrothebains 326.
Freundlich (H.), s.: Dießelhorst (H.).
Frey (A.), siehe: Kohlschütter (V.).
Frey (W.), Potentialmessungen im elektr. Nickellichtbogen 249.
Freymuth, Salvarsannachweis im Harn 697.
Freymuth (A.), siehe: Griebel (C.).
Friboes (W.), Erfahrungen bei Cholevalbehandlung der männlichen und weiblichen Gonorrhoe 156.
Friedberger (E.), Anaphylaktische Rk. des Meerschweinchendarms 747. — Bacillenträger, ihre Entstehung und Bekämpfung 943.
Friedheim (C.) u. Peters (Fr.), Gmelin-Krauts Handbuch der anorg. Chemie (625).
Friedländer (P.), Oxy- u. Methoxyderivv. des Thioindigos 262.
Friedmann (A.), Physikal. und chem. Mittel bei der Bekämpfung der Kleiderlaus in den Kleidern 187.
Friedmann (W.), Einw. von Schwefel auf n-Octan unter Druck 180. — Einw. von Schwefel auf β-Methylnaphthalin unter Druck 181. — Einw. von Schwefel auf Octylen unter Druck 391. — Einw. von Schwefel auf Naphthene unter Druck 485. — Einw. von S. auf Kohlenwasserstoffe unter Druck 1152.
Friedrich (R.), Wiedergewinnung des molybdänsauren Ammoniums aus den Filtraten der Phosphorbest. im Stahl und Roheisen 601. — Wiedergewinnung der Molybdänsäure aus molybdänhaltigen Filtraten 772.
Friedrichs (F.), Büretten u. Verwendung des Noniusses an denselben 784.
Friend (J. A. N.), Cyclische Theorie der Konstitution der Metallammine und der Ferro- und Ferricyanide 1001.
Fries (G.), Gersten 1084.
Friman (E.), siehe: Siegbahn (M.).
Fromm (S.), Kleinste noch glucosurisch wirkende Mengen der zur Phlorrhizingruppe gehörigen Mittel: Phlorrhizin, Phloretin, Phlorrhizinglucuronsäure und Phlorin 1048.
Frouin (A.), siehe: Lecène (P.).
Führer (H.), Pharmakolog. Unterss. über die Wrkg. des Hypophysins 831.
Fülleborn, Kühler zur Beförderung von Wasserproben im Felde 628.
Fünfstück (M.) u. Braun (R.), Mikrochemie der Droseraceen 405.
Fürer (E.), siehe: Fränkel (S.).
Fürst (B. v.), siehe: Franzen (H.).
Fürst (T.), Blutuntersuchungen bei Nierenkranken 591. — Komplementbindung zur Diagnose und Differentialdiagnose bei Typhus 682.
Furka (A.), siehe: Csernel (E.).

Gabriel (S.), Orthoderivv. der Zimtsäure 386. — Zur Kenntnis des Isopropylamins 726. — Thiazolbasen 1162.
Gadamer (J.) u. Klee (W.), Über das r-Corydalin 400.
Gadamer (J.) u. Laske (K.), Biolog. Honigunters. 845.
Gad-Andresen (K. L.), Best. von CO im Blut 162.
Gäbert (C.), Raseneisenerzlagerstätten bei Buchholz 275.
Gaehtgens (W.), Verwendung von Kartoffelwasser zur Herst. fester Bakteriennährböden 191.
Gaehtgens (W.) u. Trautmann, Zur Frage der Differenzierung von choleraähnlichen u. Choleravibrionen 607.
Galaine (C.) u. Houlbert (C.), Selbstdiffuseur mit Schwefligsäureanhydrid zur Desinfektion etc. 274. — Vertreibung der Fliegen aus unseren Wohnungen 755.
Galambos (A.), Behandlung des Typhus abdominalis etc. mit intravenösen Injektionen von Deuteroalbumose etc. 680.
Galli-Valerio (B.), Biologie u. Bekämpfung der Läuse 187.
Galli-Valerio (B.) u. Bornand (M.), Hämagglutinine u. Hämolysine in getrockneten Pilzen 774.
Galli-Valerio (B.) u. Messerli (F.), Komplementbindungsverss. mit Kropfwasser 759.
Gallois u. Mouchel, Färbung des Harns nach der Darreichung von Cryogenin 605.
Gann (J. A.), Koagulationsgeschwindigkeit des $Al(OH)_3$-Sols 50.
Gans (R.), Paramagnetismus 299. — siehe: Weber (R. H.).
Garino (M.), Giftigkeit des Guanidins u. seiner Amidoverbb. 1047.
Garner (W. E.) u. Tyrer (D.), Darst. von Diäthylamin 124.
Garrett (C. S.), Infrarote u. ultraviolette Absorption von Schwefeldioxyd u. a. 635. — siehe: Baly (E. C. C.).
Garrigou (F.), Hygien., rationelle u. wirtschaftliche Behandlung der menschlichen Abfälle u. Rückstände 420.
Gaßmann (T.), Nachw. des Se im Knochen- u. Zahngewebe 956.
Gast (W.), siehe: Halban (H. von).
Gaté (J.), siehe: Hollande (A. C.).
Gattermann (L.) u. Ebert (R.), Azido-, sowie stereoisomere Azo- u. Hydrazoderivv. des Anthrachinons 910.
Gaubert (P.), Wachstum der Krystalle 128. — Krystalline Modifikation des S in Sphärolithen mit schraubenförmigem Bau 213. — Durch die Sphärolithe mit schraubenförmigem Aufbau hervorgebrachte Zirkularpolarisation 466.
Gaud (F.), Formol für die Desinfektion beim Heere 274.
Gaule (A.), siehe: Staudinger (H.).
Gautier (A.) u. Clausmann (P.), Fluor im Pflanzenreich 331.
Gawalowski (A.), Laboratoriumspresse 295. — Reduktion der AgCl u. $PbCl_2$ 723.
Gay (L.), Selbstprodukt der Ausdehnsamkeit 975.
Geake (A.) u. Nierenstein (M.), Über Tyrosin 253.
Gebbert & Schall, Akt.-Ges., siehe: Reiniger, Gebbert & Schall, Akt.-Ges.
Gebhardt (K.), Extrakte aus Kaffee, Tee, Früchten u. dgl. 44*.
Gebrüder Vossen, Ultramarin 360*.
Geerdts (W.), Degras 776.
Gehrcke (E.), Atommodelle u. Serienspektren 871.
Geiger (A.), Chem. Käseunters. 76.
Geilinger (H.), Verwendbarkeit des Pferdefleischagars für Bakteriendiagnostik 78.
Geitel (A. C.), siehe: Thieme (B. W. van E.).
Geitel (H.), siehe: Elster (J.).
Geka-Werke Offenbach Gottlieb Krebs, siehe: Wedekind (E.).
Gelhaar (F.), Wert der Kongorotnährböden von Liebermann, Acél u. Schmitz für die Züchtung von Typhusbakterien aus Stuhl u. Urin 933.
Gelinsky (E.), Erysipelheilung durch Jodtinkturanstrich 158.
Gellbach (E.), Beheizung von Muffelöfen zur Gewinnung von Zn 118*.
Gemünd (W.) u. Emmerich, Selbstreinigung des Wassers durch Protozoen. Biolog. Klärprozeß 689.
Gennerich (W.), Behandlungsfrage der frischen Luesstadien 759.
Gentil (L.), Rezente Vulkane im zentralen Marokko 276.
Georgievics (G. v.), Gleichzeitige Adsorption durch zwei Adsorbenzien 298.
Georgs-Marien-Bergwerks- u. Hütten-Verein, Phosphorreiche Eisenlegierung aus minderwertigen Frischofenschlacken 439*.
Gerald (H. F.), siehe: Muirhead (A. L.).
Géraud (F.), siehe: Mallat (A.).
Gerlach (W.), Absorption der schwarzen Strahlung im Wasserdampf- u. Kohlensäuregehalt der Luft 452. — Konstante des Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes 452.
Gerlóczy (S.), siehe: Csernel (E.).
German (F.-E.-E.), siehe: Guye (P.-A.).
Germann (H. C.), Verteilung des Phosphors in der Thymusnucleinsäure 1036.

Gert (H.), siehe: Euler (H.).
Gertz (O.), Verwendung von Anthocyanfarbstoffen für mikrochemische Zwecke 1070.
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Halogenoxychinoline 115*. — Färbungen auf ungebeizten Gespinstfasern 287*. — Halogenderivv. der Gallocyaninreihe 440*. — Feste, aktiven Sauerstoff enthaltende, hochprozentige Verbb. 530*.
Gesellschaft für Elektrostahlanlagen, Verhinderung der Ansatzbildung in metallurgischen Schmelz- u. Transportvorrichtungen 291*.
Getman (F. H.), Unters. der Bleielektrode 553.
Gettler (A. O.) u. Baker (W.), Chem. u. physik. Analyse des Blutes 1037.
Ghazarian (M.), siehe: Reich (S.).
Ghosh (B. N.), Synthese von Flavonen 93. — siehe: Sastry (S. G.).
Gibbs (W. E.), Korrosion einer festen Lösung —$^{70}/_{30}$-Messing 36.
Gibson (F. S.), siehe: Stewart (G. N.).
Giese (W.), Wasserundurchlässiger Zement 534*.
Gieszczykiewicz (M.), Dabrowska (S.) u. Bernadzikowski (W.), Coli-Mit- u. Paraagglutination 412.
Gildemeister (E.), Dauerausscheider von Paratyphus B-Bacillen 587. — Variabilitätserscheinungen des Typhusbacillus, die bereits bei seiner Isolierung aus dem infizierten Organismus auftreten 936.
Gins (H. A.), Experimentelle Vaccine u. Vaccineimmunität 680.
Gins (H. A.) u. Weber (R.), Nachw. des in die Blutbahn eingespritzten Vaccinevirus in inneren Organen bei Kaninchen 671.
Ginsburg (A.), Hefetherapie mit „Biozyme“ 510.
Giordani (F.), siehe: Bakunin (M.).
Giua (M.), Molekulare Additionsverbb. in der organ. Chemie 7. — Ungesättigte Verbb. in der organ. Chemie. Verh. des Cinnamylidenacetophenons 572. — Bldg. des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrazolons 660.
Gizolme (L.), siehe: Diénert (F.).
Glenny (A. T.) u. Walpole (G. S.), Nachw. u. Konzentrierung von Antigen durch Ultrafiltration, Druckdialyse etc. mit Beziehung auf Diphtherie u. Tetanustoxine 1174.
Gluud (W.), siehe: Fischer (Franz).
Gmelin-Kraut, siehe: Friedheim (C.).
Gocht, Händewaschen ohne Seife 1054.
Godet (C.), siehe: Baragiola (W. I.).
Godfrin (P.), Anormaler Fall von Albuminurie 105.
Goerens (P.) u. Collard (L.), Verteilung der Gase in Flußeisenblöcken 1082.
Gött (T.), Rachitistherapie ohne Lebertran 946.
Goldbeck (C.), Weizenstärkeindustrie 1084.
Goldschmidt (H.) u. Hougen (A.), Physikochem. Verss. über die Additionsprodd. von Thioharnstoffen u. Alkyljodiden 897.
Goldschmidt (V. M.), Struktur der Krystalle 950.
Goldstein (J.), siehe: Staudinger (H.).
Golse (J.), Kontrolle der Reinigung des Wassers durch Javellisierung nach Entfernung des aktiven Cl durch Natriumhyposulfit 754.
Goltstein (E.), Stark poröses Steingut 362*.
Gomberg (M.) u. Stone (N. E. van), Triphenylmethyl. Tautomerie der Triarylcarbinole 1016.
Gonzenbach (W. v.) u. Uemura (H.), Gerinnung von Plasma durch Wrkg. des Staphylococcus pyogenes aureus 412.
Goodey (T.), Über Protozoen im Verhältnis zu Bodenbakterien 837.
Goodson (A.), siehe: Traube (W.).
Gookin (R. T.), siehe: Woodman (A. G.).
Goost (T.), siehe: Wedekind (E.).
Gorini (C.), Einfluß der Qualität des Peptons auf bakterielle Funktionen 153.
Goris (A.), Herst. des Catguts 235. 514.
Goslich (C.), Entw. von Schleimessigbakterien auf der Flasche. Gelatinierung des Lagerbieres 612.
Gottlieb (R.) u. Freund (H.), Serumtherapie des Tetanus 72.
Gottlob (K.), Vulkanisationsbeschleuniger. Chemische u. mechanische Technologie von Weichgummi. Beziehungen der Vulkanisationsstufe zu den mechanischen Eigenschaften von Weichgummi 1085.
Gounder (A.), siehe: Korschun (G.).
Gouy (G.), Potentialdifferenzen bei der Berührung zweier Elektrolyte 538. — Veränderlicher Zustand gasförmiger Gemische, welche der Schwere unterliegen 972. — Katoptrik der X-Strahlen u. Anwendung auf einen Spektrographen mit wirklichen Brennpunkten 975.
Graetz (F.), Serolog. Studien an Fällen menschlicher Recurrenzinfektion 156.
Graffenried (A. von), s.: Dittler (E.).
Graf Schwerin Gesellschaft, siehe: Elektro-Osmose Akt.-Ges.
Graham (G.), Schwankungen im Blutzucker bei Gesundheit 666.

Graham (H. T.), siehe: Stieglitz (J.).
Gramont (A. de), Spektralanalyt. Kontrolle bei Atomgewichtsbestst. 970.
Grandjean-Hirter (E.), Neurosen u. Psychosen toxidigestiven Ursprungs 1181.
Granger (A.), Sondergläser u. ihre Bestandteile 525.
Grantham (A. E.) u. Groff (F.), Vork. steriler Früchtchen beim Weizen 509.
Grantham (J.), siehe: Eaton (B. J.).
Graziani (F.), Anhydride des Tyrosins 226.
Greaves (J. E.), Reizwirkung des As auf die Stickstoff fixierenden Organismen des Bodens 752.
Green (G.), Ableitung von Plancks Strahlungsgesetz 869.
Greenish (H. G.), Mikroskop. Verf. zur Unters. von Drogen 770.
Greenwald (J.), Tetanie parathyreoidektomierter Hunde 1181.
Greisenegger (I. K.), siehe: Fallada (O.).
Grélot (P.), Gleichzeitige Ggw. von Pikrinsäure u. Pikraminsäure im Harn der Pseudogelbsuchtkranken 234.
Griebel (C.), Unters. von Heilmitteln etc. 70. — Extractum fluidum Saw Palmetto (Sabal) 419.
Griebel (C.) u. Bames (E.), Zur Aromatisierung des Kognaks dienende Palmfrucht 102.
Griebel (C.) u. Freymuth (A.), Massoirinie 338.
Griesheim-Elektron, s.: Chemische Fabrik Griesheim-Elektron.
Griffin (E. G.), siehe: Nelson (J. M.).
Griffith (R. O.) u. Lewis (W. C. Mc C.), Stöchiometr. u. katalyt. Wrkgg. der schrittweisen Ersetzung des einen reagierenden Stoffes durch einen anderen in der „sauren" Hydrolyse des Essigsäuremethylesters 124.
Grimaldi (S.), Lassaignesche Rk. zum Nachw. von Bohnenmehl in Getreidemehl 111.
Grimbert (L.), Prüfung der offizinellen Diastase nach dem Kodex 31. 847. — Nachweis der Pikrinsäurederivv. im Harn 33.
Grimbert (L.) u. Bailly (O.), Erkennung der Monoester der Glycerophosphorsäuren u. a. 772.
Grimbert (L.) u. Leclère (A.), Außerordentlich empfindliche Rk. des Apomorphins 774.
Grober, Behandlung des bedrohlichen Meteorismus 682.
Gröger (A.), Entwicklung der Gasbeleuchtung 1203.
Gröndal (G.), Aufbereitung von Erzen nach einem Ölschwimmverfahren 779*.
Groff (F.), siehe: Grantham (A. E.).
Groll (J. T.), Urease in Sojabohnen 268. — Kolloidale Goldlösungen 460.
Groschuff (E.), siehe: Mylius (F.).
Grose (M. R.), siehe: Baxter (G. P.).
Grosheintz (H.), Einrichtung zur Javellisierung von Leitungswasser 36.
Großfeld (J.), Best. der Stärke in Wurstwaren 31. — Feinporiges Filtrierpapier 841. — Altersbestimmung von Hühnereiern 847. — siehe: Baumann (C.).
Grossmann (H.), Hofmanns Rückkehr nach Deutschland 284. — Sir William Ramsay u. deutsche Naturwissenschaft 784. — Düngemittelversorgung Frankreichs im Kriege 948. — Chem.-pharmazeut. Industrie des feindlichen Auslandes während des Krieges 1183.
Grote (L. R.), Blutbefunde bei Tetanus 581.
Grozea (E.), siehe: Minovici (S.).
Grube (O.), siehe: Heydweiller (A.).
Grubenholzimprägnierung, Konservierung von Holz 623*.
Grubenmann (U.), Granat aus dem Maigelstal im Bündener Oberland u. Begleitmineralien 688.
Grün (A.), Husmann (I.) u. Nossowitsch (H.), Einige Komplexverbb. der Zuckeralkohole 644.
Grün (A.) u. Janko (J.), Best. des Fettsäuregehaltes tonhaltiger Seifen 1077.
Grün (A.) u. Ulbrich (E.), Zur Kenntnis des Montanwachses 402.
Grünbaum (A.), siehe: Ssachanow (A.).
Grünbaum (F.) u. Lindt (R.), Das physikalische Praktikum des Nichtphysikers. Theorie u. Praxis der vorkommenden Aufgaben für alle, denen Physik Hilfswissenschaft ist [210].
Grünewald (H.), Erzielung einer wasserfesten Verleimung von Holzgegenständen 361*.
Grünzweig & Hartmann, Kork 166*.
Grüß (J.), Kalkwurzeln von Woltersdorf 1033.
Grüttner (G.) u. Krause (E.), Gemischte Bleitetraalkyle vom Typus $(R^1)_3PbR^2$ 170. — Einfache Bleitetraalkyle u. ihre Halogensubstitutionsprodd. Organ. Bleiverbb. 311. — Gemischte Bleitetraalkyle vom Typus $(R^1)_2Pb(R^2)_2$ 469.
Grumme, Abhängigkeit des Fortpflanzungsvermögens vom Eiweißgehalt der Nahrung 666.
Grundmann, Technik u. Wert des Nachweises von okkulten Blutungen im Mageninhalt u. Stuhl mittels der katalyt. Blutrkk. 695.
Gschwender (B.), siehe: Honcamp (F.).
Gschwender (G.), Textilindustrie der Welt zur Zeit des Kriegsausbruches 38.

Gsell (H.), Spektralanalytische Identifikation der Phenole 845.
Günther (H.), Sprengen mit flüss. Luft 1203.
Günzler (H.), siehe: Küster (E.).
Guerini (B.), Oxydieren der Oberfläche von eisernen Gegenständen 209*.
Gürtler (T.), Ungebrannte Schamottewaren für bautechnische u. ähnliche Zwecke 1098.
Guggenheim (M.) u. Löffler (W.), Vork. u. Schicksal des Cholins im Tierkörper. Nachw. kleiner Cholinmengen 109.
Guinochet, Gummihandschuhe für Arbeiten in Ggw. der X-Strahlen 25.
Gulf Refining Company, Wiedergewinnung von $AlCl_3$ aus ölhaltigen Rückständen 706*.
Gury (E.), siehe: Schaffer (F.).
Gustavson (B.), Adsorption durch Kohle in alkoh. Lsgg. 302.
Gutbier (A.), Chemie der Verbb. höherer Ordnung im Jahre 1915 247. — Kolloidchemie 298.
Gutbier (A.) u. Fellner (C.), Neue Klasse von Palladiumverbb.: Trichloro- u. Tribromopalladoate 465.
Gutbier (A.), Fellner (C.), Kräuter (J.), Falco (F.), Krell (A.), Schulz (F.) u. Woernle (M.), Unterss. über Palladium 460.
Gutbier (A.) u. Huber (J.), Semen Psyllii als Schutzkolloid. Allgemeine kolloidchemische Unters. über den Flohsamenschleim 865.
Gutbier (A.), Huber (J.) u. Krivoss (Z.), Gummi Tragacanthae als Schutzkolloid 46.
Gutbier (A.), Huber (J.) u. Kuhn (E.), Semen Lini als Schutzkolloid. Kolloidchem. Unterss. über den Leinsamenschleim 297. — Semen Lini als Schutzkolloid. Über kolloides Gold 367. — Semen Lini als Schutzkolloid. Kolloides Quecksilber 785.
Gutbier (A.) u. Hüttlinger (A.), Zur Kenntnis des Rhodiums 306.
Gutbier (A.), Hüttlinger (A.) u. Maisch (O.), Einw. von O auf Rhodium 306.
Gutbier (A.), Kuhn (E.) u. Krauss (F.), Semen Lini als Schutzkolloid. Über kolloides Silber 785.
Gutbier (A.), Leuchs (G. A.) u. Wiessmann (H.), Oxyde des Rutheniums 465.
Gutbier (A.), Leuchs (G. A.), Wiessmann (H.) u. Maisch (O.), Einw. von Sauerstoff auf Ruthenium 466.
Guthmann (H.), siehe: Fischer (Otto).
Gutmann (A.), Einw. von Quecksilbercyanid auf Salze u. Estersalze der unterschwefligen Säure (Thioschwefelsäure) 85.
Guye (C.-E.), Hypothese eines molekularen elektrostatischen Feldes in den komprimierten Gasen u. über die Erscheinung der disruptiven Entladung 972. — Gleichung der disruptiven Entladung u. über die Möglichkeit von drei Arten von Explosionspotentialen 972.
Guye (C.-E.) u. Einhorn-Bodzechowski (M.), Innere Reibung von Quarzfäden bei niedrigen Tempp. 372.
Guye (P.-A.) u. German (F.-E.-E.), Mikroanalyt. Methode zum Studium der Gase; Anwendung auf die Analyse von Luftspuren 596. — Gasförmige, in dem als Hilfsnormal für Atomgewichte angesehenen Silber enthaltene Verunreinigungen 596.
Guyot (R.), Mit Färbung verbundene Veränderung der destillierten Wässer u. a. 74. — Isotonisches ozonisiertes Meerwasser bei der Behandlung der Kriegswunden 511. — Unverträglichkeit des Quecksilberbenzoats u. Cocainchlorhydrats 761.
Gwerder (J.) u. Benzler (J. H.), Albuminurie bei künstlichem Pneumothorax 1181.

Haar (A. W. van der), Chemische Natur der oxydierenden Fermente 582. — Zur Chemie der Saponine 911. — Zur Pharmakologie der Saponine 932.
Haas (B.), Teilweiser Ersatz von schwefelsaurer Tonerde durch Natriumbisulfat beim Leimen von Papier 529.
Haas (G.), Glykokollbildung im Tierkörper 584.
Haase (E.), Verdauung u. Selbstverdauung bei Coelenteraten 407.
Haberlandt (G.), Leguminosenblätter als Nahrungsmittel 1057.
Habetin (P.), Komplementbindung bei Variola 157.
Hacker (L.), Kohlensäure des Muskels und ihre Beziehungen zur Entstehung und Lösung der Totenstarre 1039.
Hägglund (E.), Analyse der Sulfitlauge 691.
Haga (H.) u. Jaeger (F. M.), Symmetrie der Röntgenbilder monokliner Krystalle 450. — Symmetrie der Röntgenbilder tetragonaler Krystalle 450. — Röntgenbilder von isomorphen Krystallen 450.
Hage, Fontanasche Versilberungsmethode zum Nachweis der Spirochaete pallida 79.
Hager (F.), siehe: Madelung (W.).
Hager (G.) u. Kern (J.), Einfluß verschieden großer Wassermengen auf die

Zersetzungen des Kalkstickstoffs und die Bldg. von Dicyandiamid 380. — Best. des Dicyandiamids im Kalkstickstoff nach Caro 597.
Hahn (D. A.), Rkk. einiger Carboxylderivv. auf Trimethylen 1011.
Hahn (L.) u. Kyropoulos (S.), Legierungen des Mangans mit Gold 375.
Halban (H. v.) u. Gast (W.), Kinetik der Ätherbildung 556.
Halberkann (J.), Pseudocubebin. Vork. in Ocotea usambarensis Engl. 331.
Haldane (J. S.) u. Priestley (J. G.), Regelung der Ausscheidung von Wasser durch die Nieren 667.
Hale (W. J.) u. Hoyt (W. V.), Konstitution der drei symmetrischen Dinitropyrokolle 576.
Hall (R. E.), siehe: Harkins (W. D.).
Hall (W. T.), siehe: Treadwell (F. P.).
Halle (E. K.), Färberei 1916 854.
Halle (W.) u. Přibram (E.), Mikrobakteriolog. Differentialdiagnose im hohlen Objektträger 353. — Ausführung der Komplementbindungsreaktion im hohlen Objektivträger 608.
Halliburton (W. D.), siehe: Dixon (W. E.).
Hamburger (H. J.), Best. sehr geringer Kaliummengen 161.
Hamburger (L.), siehe: Holst (G.).
Hamdi (H.), Ergebnisse der Immunisierungsverss. gegen Typhus exanthematicus 1061.
Hamilton (H. C.), Desinfektionsmittel für klinische Zwecke etc. 24.
Hamilton (R.), Gewinnung von Nebenprodd. aus den Hochofengasen 961.
Hammarsten (E.), α-Amino-γ, δ-dioxyvaleriansäure, γ-Oxyprolin etc. 1144.
Hammarsten (H.), siehe: Euler (H.).
Hammerschmidt (F.), s.: Fischer (Otto).
Hammett (F. S.), Der periphere Angriffspunkt von Strychnin 504.
Hanausek (T. F.), Nachw. der Kakaoschalen im Kakaopulver 429.
Handy (J. O.), siehe: Buck (D. M.).
Hanrichs (R.), Röntgenolog. Studien über die physiolog. Verdauung beim Kaninchen etc. 668.
Hansen (A. M. H.) u. Neve (M. C. J.), Wasserdichter Zement 362*.
Hansen (L. W.), siehe: Böeseken (J.).
Hantzsch (A.), Chromoisomerie der Acridoniumsalze 818. — Zur Konstitution der farbigen Jodide des Methylphenazoniums 901.
Hanzlik (P. J.), siehe: Collins (R. J.).
Harburger chemische Werke Schön & Co., Sintermagnesit 44*. — Konz. Essigsäure 245*. — Gleichzeitige Gewinnung technischer Magnesia und eines Füllmittels für die Papierfabrikation 862*.
Harden (A.) u. Norris (R. V.), Reduzierende Enzyme von Trockenhefe (Lebedew) und Kaninchenmuskel 1040.
Harden (A.) u. Zilva (S. S.), Reduzierendes Enzym von Bacillus coli communis 1040.
Hardwick (F. W.) u. O'Shea (L. T.), Geschichte der Sicherheitslampe 1203.
Hargreaves (G. W.), Äth. Öl von Cinnamomum Oliveri oder Brisbane Sassafras 1149.
Harkins (W. D.), Häufigkeit der Elemente in ihrer Beziehung zu der Wasserstoff-Heliumstruktur der Atome 536.
Harkins (W. D.) u. Hall (R. E.), Period. System und die Eigenschaften der Elemente 784. 970.
Harkins (W. D.) u. Wilson (E. D.), Wechselseitige elektromagnet. Masse und Struktur des Atoms 211. — H-He-System und Struktur der komplexen Atome 211.
Harries (C.), Chem. Unterss. über die Vulkanisation des Kautschuks u. a. 88.
Harries (C.) u. Adam (H.), Oxydation von Phenolen mit unges. Seitenkette durch Ozon 12. — Oxydation des Limonens durch Ozon 14.
Harries (C.) u. Fonrobert (E.), Heißvulkanisation von Naturkutschuk 477.
Harries (C. D.), Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen [294].
Harries (C. D.), Oppenheim (K.), Neresheimer (H.), Splawa-Neyman (H. v.), Stanford (R. V.) u. Paulsen (E.), Ozon und seine Einw auf organ. Verbb. 991.
Harrington (G. T.), Landwirtschaftlicher Wert undurchlässiger Samen 1184.
Harris (C. H.) u. Thrams (W. D.), Die Frucht von Vaccinium Corymbosum 1170.
Harris (G. W.), siehe: Richards (T. W.).
Harrison (J. M.), s.: Chattaway (F. D.).
Hart (E. B.), Miller (W. S.) u. Mc Collum (E. V.), Unzulänglichkeit einer Ernährung mit Weizen- oder Kornmischungen und die pathologischen Zustände, die ihre Anwendung bei Schweinen verursacht 1043.
Hartley (E. G. J.), s.: Berkeley (Earlof).
Hartmann (M. L.), Qualitative u. quantitative Analyse von Wolfram 1191. — Reduktionsprobe auf Wolfram 1191. — siehe: Baxter (G. P.).
Hartwagner (F.), siehe: Vanino (L.).
Hartwell (B. L.), s.: Pember (F. R.).
Hase (A.), Experimentelle Unters. zur Frage der Läusebekämpfung 187.

Haselhoff (E.), Beziehungen zwischen Bodenfeuchtigkeit, Pflanzenentwicklung und Nährstoffaufnahme 767.
Hasselt (J. F. B. van), Reduktion von Bixin 390. — siehe: Rinkes (I. J.).
Hatcher (R. A.) u. Eggleston (C.), Pharmakologie des Novocains 750.
Hauer (F. v.), Elektr. Leitfähigkeit von Metallen 866.
Hausheer (E.), Wichtigkeit der Stickstoffverbb. in der Weltwirtschaft 354.
Hausmann (W.), Hämolyse durch Radiumstrahlen 1038. — Verwendung von Blutagarplatten bei Bestrahlungsverss. 1049.
Haward (W. A.) u. Otagawa (T.), Fortschreiten der Flamme in Gemischen von H und Luft 121.
Hawkins (L. A.), Wrkg. gewisser Fusariumarten auf die Zus. der Kartoffel 515.
Haynes (E.), Stellit 374.
Headley (F. B.), Curtis (E. W.) u. Scofield (C. S.), Einw. von Natriumsalzen des Bodens auf das Pflanzenwachstum 1035.
Heath (L. J.), siehe: Woodman (A. G.).
Heberlein & Co., Erzeugung einer neuartigen, wollähnlichen Beschaffenheit von Baumwollgeweben 38*.
Hedvall (J. A.), Best. der Dissoziationstemp. mit Hilfe von Abkühlungs- und Erhitzungskurven u. a. 1111. — Bldg. von Kobaltaluminat, Kobaltorthostannat etc. 1112.
Heermann (P.), Frage des Zinnersatzes in der Seidenbeschwerung 704.
Hegel, Fetthärtung 613.
Hehewerth (F. H.), Dysenteriebacillen und ihre Einteilung in Gruppen 192.
Heidenhain (M.), Mallorysche Bindegewebsfärbung mit Carmin und Azocarmin als Vorfarben 424.
Heider (K.), siehe: Braun (J. v.).
Heiduschka (A.), Direkte Best. des Chlors im Harn nach der modifizierten Volhardschen Arbeitsweise 347. — Seifenersatz 357. 1084.
Heiduschka (A.) u. Bauch (H.), Erkennung von Klebstoffen auf Briefen 524.
Heiduschka (A.) u. Schmid (J.), Verhalten galenischer Präparate gegen Fehlingsche Lösung 698. — Chem. Vorgänge bei der Herst. des Opiumextraktes 836.
Heiduschka (A.) u. Zirkel (H.), Einw. von Formaldehyd auf Lactose, Maltose und Saccharose 1123.
Heimann (W.), siehe: Cohn (J.).
Heine (K.), Haldenverf. etc. zur künstlichen Inkohlung von Torf und Braunkohle 244*.
Heinen (W.), Behandlung eitriger Wunden mit wss. Acetonlösung 27. — Jodoformaceton, ein blutstillendes Antisepticum 1182.
Heinrich (M.), Verss. zur Verbesserung dumpfigen Getreides 517.
Heintz (L.), Extraktbest. der Gerste 774. 958.
Heinze (B.), Entwicklung der Sojabohne oder Kaffeebohne 589.
Heise (G. W.) u. Aguilar (R. H.), Sauerstoffzehrende Kraft natürlicher Wässer 1065.
Hekma (E.), Natur und Eigenschaften der „kolloiden Lösungen" des Fibrins 66.
Hektoen (L.), siehe: Carlson (A. J.).
Heller, siehe: Vereinigte Chemische Fabriken Landau, Kreidl, Heller & Co.
Heller (E. J.), siehe: Erste Fabrik künstlicher Mühlsteine und Mühlenbauanstalt in Sandau, Kommandit-Gesellschaft E. J. Heller.
Heller (G.), Konstitution des Isatyds 392.
Heller (R.), Fluorescenz der Alkaloide und ihre Anwendung bei toxikolog. Unterss. 1049.
Hemingway (E. H.), s.: Johnson (T. B.).
Hemmerlé (R.), Diphenylbrenztraubensäure 317.
Hempel (H.), siehe: Beythien (A.).
Hempel (S.), siehe: Kehrmann (F.).
Hempel (W.), Synthese des Obsidians und Bimssteins 304.
Hendrick (J.) Wert des Seetangs als Rohstoff für die chemische Industrie 355.
Henius, Fall von Morchelvergiftung 511.
Henkel, Amtsärztliche Bekämpfung übertragbarer Krankheiten. Bekämpfung des Ungeziefers 343.
Henley (R. R.), siehe: Dorset (M.).
Henrich (F.), Föhrenbalsam 580. — Radioakt. Mineralien in Bayern 689.
Henriques (V.), Wrkg. der intravenösen Infusion von hypertonischen Lösungen verschiedener Salze etc. auf den respiratorischen Stoffwechsel 68.
Henze (M.), Unterss. über den Styrax. Nachweis von Coniferenharzsäuren (Abietin- und Pimarsäure) 479.
Hepke (K.), siehe: Kaliwerke Großherzog von Sachsen.
Herbig (W.), Fette, Öle und Wachsarten 285.
Hérelle (F. d'), Atypischer Dysenteriebacillus 26. — Immunität 197.
Herff (O. v.) u. Hüssy (P.), Handschuhersatzfrage 417.
Hermannsdorfer (A.), Bedeutung der Lipoide für die Blutgerinnung 271.
Herrmann (E.), Chemie der Milchpilze 664.

Herty (C. H.), Terpentinindustrie 614.
Hertz (G.), siehe: Franck (J.).
Hertz (P.), siehe: Weber (R. H.).
Herwig (W.), Best. von Chrom in Ferrochrom 693.
Herxheimer (G.), Gruber-Widalsche Rk. bei typhusschutzgeimpften Gesunden und Typhuskranken 759.
Herz (W.), Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Chemie der Cerealien in Beziehung zur Physiologie und Pathologie (Röhmann, F.) [294]. — Physikalische Chemie 296. — Regeln von Guldberg und Trouton-Nernst in homologen Reihen von Verbb. 300. — Molekularzustand des Wassers als Lösungsmittel 871. — Verhältnis von Kp. zu kritischer Temp. 972.
Herzfeld (A.), Gewinnung der reinen Brennesselfaser 38.
Herzfeld (E.) u. Klinger (R.), Chemie und Physiologie der Blutgerinnung. Das Thrombin und seine Bestandteile 334.
Herzog (A.), Lichtbrechung einiger tierischer Wollen und Haare 529.
Herzog (W.), Härtung der Fette 776.
Hess (F. L.) u. Schaller (W. T.), Ferberit von Colorado u. die Wolframitreihe 689.
Hess (R.) u. Seyderhelm (R.), Bisher unbekannte physiologische Leukozytose des Säuglings 344.
Heß (K.), Abbau des Scopolins 1166.
Hesse (E.), Flammenloser versendbarer Brutschrank für Feldgebrauch 627.
Hesse (O.), Verwendung der Flechten als Nahrungs- und Futtermittel 415.
Hesse (R.), Behandlung infektiöser Augenleiden mit Blutkohle 27.
Hessler (J. C.), Magath (T. B.), Joel (F. F.) u. Hessler (M. C.), Alkylcyanessigsäuren 791.
Hessler (M. C.), siehe: Hessler (J. C.).
Heurlinger (T.), Theorie des Wechselstrom-Gleichstromeffektes und der elektrischen Nachwirkung im Wismut 374.
Heusner (H. L.), Granugenol Knoll in der Dermatologie 947.
Heuß (R.), Mammutzusatz „Enverbin" 287. — Chem. Reinigung des Kesselspeisewassers und der Krieg 775.
Hever (K.), siehe: Lucksch (F.).
Heydweiller (A.) u. Grube (O.), Ultraviolette Dispersion von Salzen in Wasser 1.
Hibbert (J. C.), App. zum Arsennachweis nach Gutzeit 863.
Hilbert (H.), Getrocknetes, zerkleinertes Superphosphat 42*. — Phosphorsaures Ammonium 288*.
Hildebrand (J. H.), Löslichkeit 1101.
Hildebrand (J. H.) u. Bowers (W. G.), Einw. von Alkali auf gewisse Zinksalz mittels der Wasserstoffelektrode 552.
Hildebrandt (W.), Urobilinurie bei Ty phus abdominalis u. ihre klinische Be deutung 72.
Hill (C. A.) u. Morson (T. D.), Gewin nung feiner Chemikalien im Verhältni zur britischen chemischen Industrie 1081
Hillebrand (W. F.) u. Scherrer (J. A.) Gewinnung von Gallium aus Zinkerz 249
Hillen (G. H.), Best. der Cellulose in Kautschuk 606. — Kautschuk u. Gutta percha 615.
Hilliger (E.), siehe: Auwers (K. von)
Hilmér (E. V.), siehe: Westman (G. A. T.)
Hilpert (S.), Löslichkeit von Naphthalin in Ammoniak, eine gelegentliche Ursach für Naphthalinverstopfungen 1025.
Hinck (C. F.), siehe: Trautz (M.).
Hindhede (M.), Ernährungsverss. mi grobzerquetschtem Weizen 186.
Hinman jr. (J. J.), Modifikation des Barnard-Bishopkühlers 167.
Hinsberg (O.), β-Naphtholsulfid u. Iso β-naphtholsulfid 482. — Über das Schwefelatom 483.
Hintze (K.), Photoaktivität des Kaninchenblutes 664. — Theorie des Schwarzwasserfiebers 943.
Hippel (E. v.), Gefahren der Optochinbehandlung der Pneumonie für das Sehorgan 761.
Hirsch (E.), Blutzuckergehalt nach gemischter Nahrungsaufnahme. Blutzucker u. vasculäre Hypertonie 332.
Hirsch (R. v.), Leuchten der Wasserstoffkanalstrahlen 121.
Hirsch (W.), Herst. von Glasgegenständen 293*.
Hirzel (H.), siehe: Staudinger (H.).
Hoagland (R.), Mc Bryde (C. N.) u. Powick (W. C.), Wrkg. der Autolyse auf Muskelkreatin 929.
Hobbs (E. W.), Änderung des Widerstandes eines durch Zerstäubung erhaltenen Films nach der Abscheidung 713.
Hochhaus, Küster u. Wolff (H.), Anwendung eines neuen Kartoffeltrockenpräparates für zeitgemäße eiweißarme Ernährung u. Diabetesdiät 748.
Hochstetter (A.), Darst. von Methylchlorid aus Methan 39*.
Hocker (C. D.), siehe: Bartell (F. E.).
Hodgson (B.), siehe: Brodetsky (S.).
Hodgson (G. D.), s.: Chattaway (F. D.).
Höber (E.), Physikal. Chemie der Erregung u. der Narkose 584.
Hoeflake (J. M. A.), Quantitative Unters. über die Nitrierung einiger Phenolderivv. 382.

Höing (A.), Zur Kenntnis der galvan. Vermessingung 610.
Hoek (C. P.)van), Chem. Einfluß der Farböle auf Eisen u. Stahl 610.
Hönigschmid (O.) u. Horovitz (S.), Revision des Atomgewichts des Thoriums. Analyse des Thoriumbromids 458. — Atomgewicht des Ioniums 458.
Hörig (H.), Fahrbarer Laboratoriumstisch für die Gaedesche Molekularluftpumpe 365. — Einfluß der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht auf das Emissionsvermögen von Metallen im Ultrarot 369.
Hof (H.), Kaliindustrie 356.
Hoffmann (Fritz), Fehlerquelle bei Generatorgasanalysen 276.
Hofmann (C.) u. Josephy (H.), Wasserentziehung aus Reaktionsgemischen mittels Phosphorsäure 113*.
Hofmann (K.), siehe: Richardson (A.).
Hofmann (K. A.) u. Ebert (R.), Katalyse von Wasserstoff-Sauerstoffgemischen bei gewöhnlicher Temp. an wasserbenetzten Kontakten 981.
Hofmann (K. A.) u. Schibsted (H.), Hemmung der Wasserstoffoxydation in der Chloratpipette durch CO 600.
Hofmann (K. A.) u. Schmitt (G.), Volumetr. Best. von H durch Oxydation mittels aktivierter Chloratlösung; Beseitigung von CO durch Quecksilberchromat 598.
Hohlbaum (R.), siehe: Skrabal (A.).
Holde (D.), Entladung durch Ströme in engen Röhren elektrisch erregten Benzins in geerdeten Auffangegefäßen 615.
Holland (E. B.), Reed (J. C.) u. Buckley jr. (J. B.), Best. der Stearinsäure in Butterfett 350.
Hollande (A. C.), Antikoagulierungsvermögen der sauren Anilinfarbstoffe gegenüber den Eiweißstoffen 579. — Durch Einspritzen von Petroleum oder Terpentinöl unter die Haut erzeugte Geschwüre; Erkennung dieser Substanzen in dem gebildeten Eiter 1059.
Hollande (A. C.), Lepeytre (M.) u. Gaté (J.), Eiereiweiß u. vorgetäuschte Albuminurie 848.
Holleman (A. F.), Leerboek der Chemie. I. Teil: Anorganische Chemie [625].
Holler (H. D.) u. Peffer (E. L.), Dichte von wss. Lsgg. von Kupfersulfat u. Schwefelsäure 640.
Holmes (A. D.), s.: Langworthy (C. F.).
Holst (G.) u. Hamburger (L.), Gleichgewicht von Flüss. u. Dampf des Systems Argon-Stickstoff 546.
Holste (A.), Baldrian u. seine Präparate 159. — Kombinierte Digitalistherapie 235.
Holt (A.), Darst. von Äthylbromid 5.
Homberger (A. W.) u. Munch (J. C.), Best. von Morphin in den Organen der Katzen u. Kaninchen, welchen es injiziert ist 1193.
Homer (A.), Konzentration antitoxischer Sera 1172.
Honcamp (F.), Gschwender (B.) u. Müllner (H.), Futterwert von getrocknetem, frischem u. eingesäuertem Rübenkraut u. Rübenblatt u. über die Verluste an Roh- u. verdaulichen Stoffen beim Einsäuern 517.
Honigmann (H. L.), Magenhefen 587.
Hooker (M. O.), siehe: Fischer (Martin H.).
Hooper, Drogenquellen von Indien u. den Kolonien 1061.
Hooper (C. W.), siehe: Whipple (G. H.).
Hooper (C. W.) u. Whipple (G. H.), Gallenfarbstoffumsatz. Ausscheidung von Gallenfarbstoff u. Kost 1044. — Gallenfarbstoffumsatz. Ausscheidung von Gallenfarbstoff, beeinflußt durch die Kost 1044.
Hopkins (F. G.), Neuere Standpunkte in der Unters. der Ernährung 664.
Hoppe-Seyler (G.), Indigobildende Substanzen im Urin. Darst. von indoxylschwefelsaurem Kalium aus menschlichem Urin 930. — Zers. der Indoxylschwefelsäure im Urin durch Bakterien u. a. 1183.
Hornstein (K.), Anwendung von Formaldehyd in der Textilindustrie 854.
Horovitz (S.), s.: Hönigschmid (O.).
Horrmann (P.), Zur Kenntnis des Pikrotoxins 130. — Konstitution der Pikrotinsäure, $C_{15}H_{18}O_4$ 814.
Horrmann (P.) u. Wächter (H.), Aufspaltung des Pikrotoxins mit methylalkoholischer Kalilauge u. über die Pikrotoxinsäure 487.
Horsch (S.), siehe: Tsakalotos (D. E.).
Hostetter (J. C.), siehe: Sosman (R. B.).
Hostetter (J. C.) u. Sosman (R. B.), Dissoziation des Eisenoxyds in Luft 788.
Hoteg (E.), siehe: Eckardt (W.).
Houben (J.) u. Pfau (A.), Katalytische Hydrierung von Oxy- u. Aminobenzoesäuren 1014.
Hougen (A.), siehe: Goldschmidt (H.).
Houlbert (C.), siehe: Galaine (C.).
Houstoun (R. A.), Theorie des Farbensehens 583.
Howard (H.), Salzsäure 1094*.
Hoynes (W. J.), Sprengstoff in Kugelform 782*.
Hoyt (W. V.), siehe: Hale (W. J.).
Huber (J.), siehe: Gutbier (A.).
Hudson (C. S.), Numerische Beziehungen

der Rotationskräfte der zusammengesetzten Zucker 1000.
Hudson (C. S.) u. Sayre (R.), Optische Drehungskräfte von acetylierten Derivv. der Maltose, Cellose u. Lactose 1123.
Hudson (C. S.) u. Yanovsky (E.), Isomere α- u. β-Hexacetate der α-Glucoheptose 1001.
Hübener (G.), Kautschukchemie 205.
Hübner (A. H.), Leuchtgasvergiftungen 24.
Hübner (R.), siehe: Walther (R. von).
Hüssy (P.), Gegenwärtiger Stand der biolog. Fermentreaktion nach Abderhalden 78. — siehe: Herff (O. v.).
Hüttlinger (A.), siehe: Gutbier (A.).
Hüttner (C.), siehe: Mylius (F.).
Hugel (E.), siehe: Normann (W.).
Huggenberg (W.), Rohfaserbest. in Mahlprodd. 956.
Hulett (G. A.), siehe: Lipscomb (G. F.).
Hull (M.), siehe: Long (J. H.).
Hulton (F.), Bldg. spezif. proteolytischer Fermente nach Zufuhr von Placenta 1045.
Humann u. Teisler, Gewinnung einer Doppelverb. des Aluminiumfluorids u. Fluornatriums 616*.
Hunt (C. H.), Best. der citratunlöslichen Phosphorsäure 239.
Hunter (W. H.), Olson (A. O.) u. Daniels (E. A.), Katalyt. Zers. gewisser Phenolsilbersalze 1133.
Hurtley (W. H.), siehe: Cahen (E.).
Husmann (I.), siehe: Grün (A.).
Hutyra (F.) u. Köves (J.), Ätiologie u. Immunität bei der Schweinepest 589.
Hybinette (N. V.), Raffinieren von bleihaltigem Kupferstein 623*.
Hyde (E. P.), Cady (F. E.) u. Forsythe (W. E.), „Farben-Temperatur"-Skalen für Wolfram u. Kohlenstoff 460.
Hyman (L. H.), Wrkg. gewisser Substst. auf den Sauerstoffverbrauch. Wrkg. von Kaliumcyanid 1047.

Ickert (F.), Bakterien im Schwimmbadwasser 1050.
Ikeda (Y.), Antagonismus zwischen gewissen Drogen 188. — Wrkgg. von Drogen auf die Entzündung des Froschmesenteriums 232.
Ikeuti (H.), Bahnen der α-Teilchen aus RaA in empfindlichen photograph. Films 715.
Imhof (A.), Physikal. Eigenschaften der Gase in Beziehung zu ihren Siedetempp. 300.
Impens (E.), Candiolin 159.
Incze (G.), Gretesche volumetr. Direktmethode der Phosphorsäurebest. in Düngemitteln 521.
Ingle (H.), siehe: Mackey (M. Mc D.).
Ingvaldsen (T.), siehe: Baumann (L.).
Irineu (N.), siehe: Schaarschmidt (A.).
Irvine (J. C.), App. zum Filtrieren unter vermindertem Druck 968.
Isgaryschew (N.), Passivität der Metalle 211.
Ishino (M.), Geschwindigkeit der von einem Gas unter Einw. von Kathodenstrahlen von hoher Geschwindigkeit ausgesandten sekundären Kathodenstrahlen 716.
Ishiwara (T.), siehe: Sone (T.).
Isleib (M.), Reismelde (Chenopodium Quinoa) 421.
Ismailski (W.), Beziehung zwischen Absorption u. Konstitution. Chromoisomerie u. Chromotropie bei Säureadditionsprodd. der Aldamine 251.
Itallie (L. van) u. Zande (J. van der), Jodgehalt von Seegras 498.
Iwanow (A.), siehe: Arbusow (A.).
Izdebska-Domańska (S.), s.: Dubsky (J. V.).

Jacobitz, Ruhrbacillenagglutination 337.
Jacobi-Siesmayer (E.), Künstliche plast. Massen 1201.
Jacobj (K.), Weitere Beiträge zur Verwertung der Flechten [626].
Jacoby (M.), Zur allgemeinen Vergiftungslehre 833. — Verhütung von Strukturvergiftungen, zugleich eine Methodik zur biochem. Ermittlung kleiner Substanzmengen 932.
Jadin (F.) u. Astruc (A.), Mangan in einigen Quellen des Gebirgsstockes der Pyrenäen 108. — Mn in einigen sich dem Zentralgebirgsstock anschließenden Quellen 276.
Jaeger (F. M.), siehe: Haga (H.).
Jaeger (F. M.) u. Kahn (J.), Oberflächenenergie von stellungsisomeren Benzolderivv. 444.
Jänecke (E.), Umwandlungen von Na_2SO_4 547.
Jaiser (A.), Studien über Organextrakte 235. — Verwendung von N zur Anaerobenzüchtung u. über die Aufbewahrung von Anaerobenkulturen 933.
Jalowetz (E.), N-Brot 588.
James (C.), siehe: Bissel (D. W.).
James (C.) u. Perley (G. A.), Extraktion von Be aus Gadolinit 788.
James (C.) u. Willand (P. S.), Kobalticyanide der seltenen Erden 984.
Janke (A.), Säuerung des Äthylalkohols durch Essigsäurebakterien 192. — Zur Frage des Säuerungsverlaufes in Schnellessigbildnern 1084.

Janke (A.) u. Bauer (E.), Säuerungsverlauf in Schnellessigbildnern 702.
Janko (J.), siehe: Grün (A.).
Janney (N. W.), Best. des Gesamteiweiß u. der nichteiweißartigen Substanzen des Muskels 1040. — Proteingehalt der Muskeln 1040.
Jantzon (H.), siehe: Völtz (W.).
Januschewski (W.), s.: Scharwin (W.).
Januschke (H.), Klinische Pharmakologie 158.
Javillier (M.), siehe: Brulé (M.).
Jeanneret (A.), Auftragen von Leuchtmassen auf Zifferblätter 1096*.
Jegher (W.), Fraktionierte Schlämmung einfacher oder gemischter Stoffe 858*.
Jellinek (E.), siehe: Ruff (O.).
Jenner (F.), siehe: Baudisch (O.).
Jensen (C. A.), siehe: Briggs (L. J.).
Jessen-Hansen, siehe: Klöcker (A.).
Jeutter (A.), siehe: Kauffmann (H.).
Joachimoglu (G.), Giftwrkg. des d-, l- u. i-Camphers 408. — Ausscheidungsform der arsenigen Säure u. Arsensäure 409.
Joannovics (G.), Wrkg. des Chinins auf das Wachstum der transplantablen Mäusetumoren 512.
Jodidi (S. L.), Anwendbarkeit von Papierbreifiltern zur Trennung fester u. flüss. Stoffe 954.
Jodlbauer (A.) u. Kurz (S.), Giftigkeit, Resorption u. Ausscheidung von Cotoin, dem Cotoin ähnlichen Stoffen u. Paracotoin 100.
Joel (F. F.), siehe: Hessler (J. C.).
Jötten (K. W.), Selbstbereitung von einwandfreiem Trinkwasser im Felde 354.
Johannessohn (F.), Suprareningehalt handelsüblicher Suprareninpräparate u. Art seiner Feststellung 959.
Johansson (H.), Einige aliphatische β-Lactone 557.
Johnsen (A.), Wahrscheinlichste Atombewegungen im Wismut während einer Schiebung 641.
Johnson (C. L.), siehe: Dains (F. B.).
Johnson (L. C.), siehe: Noyes (W. A.).
Johnson (S. L.), siehe: Macht (D. I.).
Johnson (T. B.), Polypeptidhydantoine 815.
Johnson (T. B.) u. Bates (J. S.), Synthese des Polypeptidhydantoins. — Phenylalanylglycinhydantoine 816.
Johnson (T. B.) u. Hemingway (E. H.), Über Thiocyanate u. Isothiocyanate. Äthylisothiocyanacetat 1002. — Verwendung von Tetrachlormethylmercaptan zur Herst. von Alkylisothiocyanaten 1125.
Johnston (J.), Best. gebundener u. freier Kohlensäure in Lsgg., bes. in natürlichen Wässern 690.
Johnston (J.), Merwin (H. E.) u. Williamson (E. D.), Verschiedene Formen des Calciumcarbonats 787.
Johnston (J.) u. Williamson (E. D.), Vollständige Löslichkeitskurve des Calciumcarbonats 690.
Johnstone (S. J.), Fortschritt in der Industrie seltener Erden in England 1091.
Jona (T.), Synthese eines chlorophyllartigen Pigments von Albert u. Alexandra Mary 815.
Jones (D. T.) u. Wheeler (R. V.), Konstitution der Kohle 1088.
Jones (H. C.), Verseifung von Estern 791.
Jones (H. I.) u. Cook (A. N.), Mononitrophenyläther 1008.
Jonscher (A.), Kognakbrennweine u. deren Bewertung 338.
Joret (G.), siehe: Sirot (M.).
Jorissen (W. P.), Radioaktives Düngemittel 948.
Josephy (H.), siehe: Hofmann (C.).
Jost (M.), siehe: Kuhn (P.).
Jouan (C.), siehe: Camus (J.).
Jülp (E.), Angebliches Vork. von Bakterien in den „Wurzelknöllchen" der Rhinanthaceen 1032.
Jüptner (H. von), Spezif. Wärme fester Körper 49. — Ermittelung des Heizwertes von Steinkohle 1079.
Jumeau (J.), Ampferwurzel der Apotheken u. a. 236.
Jurgens (T.) u. Meigen (W.), Verhalten der Hydroxylgruppe bei der nickelkatalyt. Reduktion von Oxyfettsäuren 962.
Jurisch (K. W.), Eine vergessene Schwefelquelle 355.
Justin-Mueller (E.), Indoxyl des Harns 242. — Gesamtstickstoff; volumetr. Best. des Ammoniaks unter Zerstörung der organ. Substanz in Ggw. von Hg 520. — Fall von Lävulose im Harn 748. — Best. des Gesamtstickstoffs im Harn u. in Ggw. von Zucker 771.

Kafka (V.), Schicksal des Komplements während des Ablaufes des Dialysiervers. nach Abderhalden 191. — Vorgänge beim Ablauf des Dialysierungsvers. nach Abderhalden 946.
Kahn (J.), siehe: Jaeger (F. M.).
Kahn (R. H.), Wrkg. der Delphininpräparate auf das Herz 932.
Kaiser (K.), siehe: Csernel (E.).
Kakehi (S.), Respiratorischer Stoffwechsel

bei leichter Muskelarbeit von normalen und anämischen Menschen 829. — siehe: Asher (L.).
Kalckstein (G. von), Birkenwein 702.
Kalischer (G.) u. Mayer (Fritz), Einw. von o-Chlorbenzaldehyd auf 1-Aminoanthrachinon 813.
Kaliwerke Großherzog von Sachsen u. Hepke (K.), Darst. eines Düngemittels unter Verwertung der Endlauge der Kalifabriken 82*.
Kallab (F. V.), Synthet. Farbenkreis 627.
Kanitz (A.), Temp. und Lebensvorgänge [966].
Kantor, Best. von Kaliumditartrat durch Reduktion von Kaliumjodat und Kaliumjodid 603.
Kappen (H.), Ursachen der Acidität der durch Ionenaustausch sauren Böden 763.
Karpen (N. V.), Ursache der Adhäsion des Betons am Eisen im armierten Beton 610.
Karplus (H.), Graphit in kolloidaler Form 206*. — Kolloidale Lsgg. in mit Wasser nicht mischbaren organischen Substanzen 530*.
Karr (W. G.) u. Lewis (U. B.), Verteilung von Harnstoff im Blut und den Geweben bestimmter Wirbeltiere mit besonderer Berücksichtigung der Henne 1037.
Karrer (P.), Gemischte Arsenoverbb. 382. — d-Glucosid des Dihydrocupreins 659. — Tetramethyldiaminophenazin 662. — Brechwurzelalkaloide 920. —Zusammenhang zwischen chem. Konstitution und Wrkg. 1166.
Karsis (J.), siehe: Blumenthal (F.).
Kather (B.), Asensin 74.
Kato (T.), Einfluß von Alkalien auf das Verhältnis von Oxydation und Reduktion des Blutes 1036.
Katz (N. E.), Samenanalyse 242.
Kauffmann (H.), Valenzforschung 1915 444.
Kauffmann (H.), Müller, Burckhardt (H.), Meyer (Emil) u. Jeutter (A.), Ableitung von Valenzgesetzen: Prinzip der verschiebbaren Zustände 385.
Kaufmann (A.), Rothlin (E.) u. Brunnschweiler (P.), Abbau der Chinaalkaloide 1164.
Kaufmann (L.), Bekämpfung der Läuseplage 1061.
Kaup (J.) u. Kretschmer (J.), Wert und Wirkungsdauer der Choleraschutzimpfung 513.
Kay (S. A.) u. Newlands (S. H.), Best. der Härte natürlicher Wässer u. a. 346. — Best. von C u. Mg in natürlichen Wässern 347.
Kayser, Gärung der Rohrzuckermelassen 853.
Kayser (E.), Rumhefen 273.
Kayser (H.), Lehrbuch der Physik für Studierende [626].
Keegan (P. Q.), Pflanzenchemie 497. 1166
Keesom (W. H.), Interferenz der Röntgenstrahlen 542.
Keeton (R. W.), siehe: Mc Guigan (H.)
Kehrmann (F.), Konstitution der farbigen Jodide des Methylphenazoniums 86.
Kehrmann (F.) u. Danecki (A.), „Chromoisomerie" der Salze des 9-Phenylacridins 230.
Kehrmann (F.) u. Hempel (S.), Konstitution der Chlortoluchinonoxime von Oliveri und Tortorici 86.
Kehrmann (F.), Robert (A.) u. Sandez (M.), Farbstoffe der Methylenblaugruppe. Phenylderivate des Methylenblaus und des Thionins 60.
Keith (N. M.), siehe: Lamson (P. D.)
Kelber (C.), Katalytische Hydrogenisation organischer Verbb. mit unedlen Metallen bei Zimmertemperatur. Einfluß von Kontaktgiften auf die Hydrogenisation 720. — siehe: Seel (E.).
Kéler (H. v.), Anorganische Großindustrie 284.
Keller, Fettbest. im Kakao 429.
Kelley (W. H.), Auswahl feuerfester Steine in der Brennerei 356.
Kendall (J.), Spez. Leitfähigkeit von reinem Wasser, das sich im Gleichgewicht mit dem Kohlendioxyd der Atmosphäre befindet 1105.
Kendall (J.) u. Booge (J. E.), Additionsverbb. von Estern mit organ. SS. 976.
Kenyon (J.), siehe: Dakin (H. D.).
Kern (E. F.) u. Merris (M. H.), Rösten von Kupfer-Nickelsteinen 1198.
Kern (J.), siehe: Hager (G.).
Kern (W.), siehe: Fischer (Otto).
Kerstjens (A. H.), siehe: Böeseken (J.).
Keutgen (C. H.), Harz und Harzverarbeitung 479. — Eindampfen des Glycerinwassers im Vakuum 613.
Keutgen (H.), Cottonöl-Soapstock und seine Verarbeitung 703.
Khouri (J.), Zus. eines milchsaftähnlichen Rippenfellergusses tuberkulöser Natur 758.
Kiby (W.), Best. des Teilinhaltes liegender Kessel 354.
Kilchling (L.), Gesetzmäßigkeiten in Bandenspektren 48.
Kiliani (H.), Digitalisglucoside 390.
Kind (W.), Verwendung trypt. Enzyme in der Wäscherei 285.
Kindscher (E.), Anorgan. analyt. Chemie 770.
King (A. E. W.) u. Aguilar (R. H.),

Puzzolaneigenschaften des vulkanischen Tuffsteins von Meycauayan 951.
Kingsbury (E. F.), Theorie einiger veränderlicher Schirme, die Neutralfarben absorbieren 535.
Kinscher (M.), siehe: Paal (C.).
Kinzelberger & Comp., Oxalsäure aus Zucker und anderen Kohlenhydraten 207*.
Kionka (H.), Anorgan. Katalysatoren 635.
Kippenberger (C.) Apparatformen für die chemische Laboratoriumspraxis 863.
Kirch (A.), Zur Klinik der Urobilinurie 941.
Kishner (N.) Einw. von Hydrazin auf Dibenzalaceton. Überführung in Cyclopropan- und Cyclopentanderivv. 318. — Reduktion von Indigo mittels Triäthylphosphin 376.
Kissling (R.), Best. des Nicotingehaltes des Tabaks 524. — Gewinnung niedrigsiedender Anteile aus Erdöl durch Zersetzungsdestillation 615. — Erdölindustrie 1914 und 1915 854.
Klee (W.), siehe: Gadamer (J.).
Klees (P.), App. zur volumetr. Best. des C im Stahl etc. 968.
Klemenc (A.), Entmethylierung von Phenoläthern und Säureestern mit Hilfe der Chlorhydrate aromat. Basen 174.
Klimont (J.), Techn. App. beim Fetthärtungsprozeß 285.
Klingbiel (C.), Gerlachs Ammoniakphosphate 372.
Klinger (G.), siehe: Baudisch (O.).
Klinger (R.), siehe: Herzfeld (E.).
Klöcker (A.) u. Jessen-Hansen, Bldg. eines Fluorescein ähnlichen Stoffes in Kulturen von Aspergillus glaucus 672.
Klose (E.), Verwendung von Mischtuberkulin zur cutanen Tuberkulinprobe 353.
Klose (F.), Toxin- und Antitoxinversuche mit dem Fränkelschen Gasbrandbacillus 24. — Bakteriolog. und serolog. Unterss. mit dem Fränkelschen Gasbrandbacillus 1053.
Klostermann (M.) u. Scholta (K.), Best. des Kartoffelgehaltes im Brote 847. — Verwendung von Mineralöl an Stelle von Bratfett 1178.
Klut (H.), Über die Entfärbung etc. von Wasser 204.
Klvaňa (J.), Palackyt von Nordostmähren 689.
Knack (A. V.), Blutprobe im Urin mit Trockenreagenzien 77. — s.: Feigl (J.).
Knake (B.) u. Salkowski (H.), Anhydride der m-Hydrocumarsäure 797.
Knapman (F. G. W.) u. Randall (E.), Best. von Ferro- u. Ferricyaniden in Ggw. von Cyaniden u. Thiocyanaten 1192.
Knapp (A. W.), Rosafärbung auf der Oberfläche von Fetten 1178.
Knöpfer (G.), Einw. von Hydrazin u. Azinen auf Chloral- u. Bromalhydrat 469.
Knoll & Co., Chemische Fabrik, Formlinge aus Acetylcellulosen 361*.
Knoph (O.), Verbesserung von Zementfußböden durch Aufbringen von körnigem oder pulverigem Eisen 709*.
Knorr (A.), Iminoester der Rhodanverbb. 563.
Knorr (F.), Verarbeitung einiger Abfallfette 1084.
Knowles (H. I.), siehe: Norton (J. F.).
Knudsen (M.), Verdichtung von Metalldämpfen an abgekühlten Körpern 447.
Kobert (R.), Klassifikation, technische u. sonstige Bedeutung der Saponine 275. — Biolog. Nachw. u. die Bewertung von Gerbstoffen 351. — Biolog. Bewertung der sog. Solvine 697. — Knollenblätterschwamm 1177.
Kobert (R.) u. Triller (L.), Therapeut. wertvolle Inhaltsbestandteile der Moore 338.
Kobisch (C. A.), Verfahren, keramische Gegenstände farbig zu verzieren 210*.
Koch (W.) & Co., Rohmaterialien aus Bauschutt 966*.
Kochs (J.), Unters. von Fruchtmark auf mikroskop. Wege 424.
Koczirz (F.), Erfahrungen bei der Verwendung von Aluminiumgefäßen 784.
Koechlin (R.), Skolezit aus dem Floitental 1185. — Mineralien von Küruna-vaara 1185.
Köhler (F.), Rhythmische Rkk. 864.
Köhlisch, Bedeutung der Milch für die Verbreitung der Tuberkulose 154. — Gefahr des Wohnungsstaubes für die Entstehung von Inhalationstuberkulose 157. — Gelbwachsende, den Bacillen der Typhus-Paratyphusgruppe ähnliche Bakterien 588.
König (E.), Farben u. Farbenbest. 432. — Herst. von farbigen Zierplatten aus Magnesia-Chlormagnesiumzement 710*.
König (H.), Desoxydieren von Flußeisen, Stahl oder Kupfer auf elektrochem. Wege durch Behandlung dieser Stoffe in flüss. Zustande mit Gleichstrom 439*.
König (J.), Berechnung des Nährgeldwertes der Nahrungsmittel 507.
Königsberger (J.), Umladung von Kanalstrahlen 1102.
Köves (J.), siehe: Hutyra (F.).
Kohler (E. P.), Addition aliphat. Nitroverbb. an ungesättigte Verbb. 798.

Kohlschütter (V.) u. Frey (A.), Kolloidisierung des festen Thoriumoxyds 51.
Kohn (H.), siehe: Schaefer (C.).
Kohn (K.), siehe: Milbauer (J.).
Kohn-Abrest (E.), Toxikolog. Prüfung der Trinkwässer 770. — Einw. der Oxalsäure auf krystallisiertes Natriumsulfat 791. — Nachw. der Pikrinsäure im Harn u. in den Eingeweiden 848.
Kolb (A.), Seifenersparnis bei Anwendung von Permutit 285.
Kolkwitz (R.), siehe: Thiesing (H.).
Kollo (C.), Best. des Camphers im offizinellen Campherspiritus 112.
Kolthoff (J. M.), Wrkg. von Neutralsalzen auf Indicatoren 277. — Harnuntersuchung 432. — Titration von Hypophosphit 691. — Best. der Alkalität u. des Phosphorsäuregehaltes in der Asche von Nahrungsmitteln 692. — Reduzierende Wirkung der Zucker 694. — Chem. Paradoxon 955.
Konstantinowsky (D.), Existenz einer Atomistik der Elektrizität; zur Erscheinung des photoelektr. Effektes 299.
Konsuloff (S.), siehe: Popoff (M.).
Koopmann (H.), siehe: Feigl (J.).
Kopeloff (N.), Lint (H. C.) u. Coleman (D. A.), Über Bodenprotozoen u. Bodensterilisation 593.
Kornblum (I.), siehe: Ephraim (F.).
Korschun (G.), Kinetik der Verseifung der Pyrrolderivv. 913.
Korschun (G.) u. Gounder (A.), Verseifung der Pyrrolcarbonsäureester bei der Temp. von 50° 917.
Kossowicz (A.), Chem. Zus. der Kastanien (Früchte von Castanea vesca Gaertn.) 414. — Feststellung des Eindringens der Bakterien durch die intakte Eischale 756. — Züchtung der Hefe in ammoniumhaltigen Zuckerlösungen als Futtermittel 838.
Kossowicz (A.) u. Nassau (R.), Bakteriologie u. Technologie der Fleischkonservenfabrikation 69.
Kotschenreuther, Ortizon in Behandlung von Kriegsverletzungen 73.
Kouropatwinska (S.), siehe: Warynski (T.).
Koutny (T.), Verhinderung der Überhitzung des Materials bei der autogenen Schweißung durch Kühlung 209*.
Kowalski (Z.), siehe: Opolski (S.).
Kowastsch (A.), Vakuumkanne zum Transport u. zur Aufbewahrung flüssiger Gase 859*. — siehe: Baldus (C. A.).
Koydl (T.), Entfärbungskraft der Knochenkohle u. ihre Best. 699.
Kräuter (J.), siehe: Gutbier (A.).
Kraus (E. H.) u. Peck (A. B.), Anglesit von dem Tinticdistrikt 950.
Kraus (J.), Elektrode zum Reinigen von Gasen auf elektrostat. Wege 206*.
Kraus (R.), Behandlung des Keuchhustens 28.
Kraus (W.), Wertsteigerung von Tabakblättern 1098*.
Krause (Erich), siehe: Grüttner (G.).
Krause (F.), Krankheiten etc. bei Pferden nach dem Genuß häufiger Unkräuter 686.
Krause (G. A.), Vorrichtung zum Reinigen von Gasen 859*.
Krause (H.), Darst. von Alkylaminen 790. — Nitromethan u. seine Homologen 861*.
Krauss (F.), siehe: Gutbier (A.).
Kregczy (A.), siehe: Noelting (E.).
Kregten (J. R. N. van), Struktur der Campholensäure 387.
Kreidl, siehe: Vereinigte Chemische Fabriken Landau, Kreidl, Heller & Co.
Kreis (H.), Best. des Fettes im Kakao 429. — Nachw. künstlicher Farbstoffe im Wein 432.
Krell (A.), siehe: Gutbier (A.).
Kremann (R.), Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische [626]. — Chem. Dynamik u. Kinetik 711. — Energieänderung binärer Systeme. Zusammenhang der Mischungswärmen u. Dampfdruckkurven binärer Systeme 717.
Kretschmer (J.), siehe: Kaup (J.).
Kreus (W.), Verminderung des Nicotingehaltes des Tabaks 624*.
Krieger (A.), Feuerfeste Steine 625*. — Prüfung von Terpentinöl auf Reinheit 1195.
Krieger (K.), Einfluß des Alkoholgenusses auf die Harnsäurebildung u. -ausscheidung beim Menschen 1047.
Kriegsausschuß für Öle u. Fette, Neue Ölquellen 1177.
Krivoss (Z.), siehe: Gutbier (A.).
Kříženecký (J.), Verschiedene Giftigkeit von Hydroxyl- u. Wasserstoffionen 152.
Kroll (P.), Citratlöslichkeit der Phosphorsäure in der Thomasschlacke 280.
Krone (O. A.), Gasanalyse 295.
Krüger (F.), Eigenschwingungen freier Kreiselmoleküle 443. — Parallelismus von lichtelektr. Empfindlichkeit u. Volta-effekt 870.
Krüger (H.), siehe: Langer (H.).
Kruft (H.), Jodeisenlecithin 165*.
Krumbhaar, Cumaronharz in der Lackfabrikation 777.
Krumhaar (H.), siehe: Schönfeld (F.).
Krusch (P.), Schwefelkies- u. Antimonerzlagerstätten der kleinen Karpathen 519.

Kruse (W.), Verbreitung u. Bekämpfung der Diphtherie 682.
Kubelka (V.), Refraktometr. Äquivalent der Ligninextrakte 352. — Ablaugen der Cellulosefabriken u. ihre Verarbeitung zu Gerbextrakten 1091.
Kubierschky, Beziehungen von Temp. u. Druck der gesättigten Dämpfe 540.
Kudicke (R.) u. Sachs (H.), Wrkg. des Cobragiftes auf das Lecithin 932.
Kühl, siehe: Berend (L.).
Kühl (H.), Ersatzfabrikate unserer Nahrungsmittel u. Gebrauchsgegenstände im Kriege 193. — Kernseifen u. Tonseifen 435. — Zerstörung von Untergrundbauten durch den Schwefel der Moorböden 852.
Kühn (C.), Dispersion, Oberfläche u. Adsorption 865.
Küng (A.), Volumetr. Beziehungen zwischen Stickstoffmonoxyd, -dioxyd u. -tetroxyd 451.
Küster, siehe: Hoohhaus.
Küster (C.), siehe: Paal (C.).
Küster (E.), Morpholog. Charaktere der Liesegangschen Ringe 211.
Küster (E.) u. Günzler (H.), Behandlung von Typhusbacillenausscheidern 512.
Kuhn (E.), Dunkelkeimer u. Substrat 826. — siehe: Gutbier (A.).
Kuhn (P.) u. Ebeling (E.), Paraagglutination 336.
Kuhn (P.) u. Jost (M.), Erneuerungsverfahren für gebrauchte Agarnährböden 934.
Kunder (H.), siehe: Busch (M.).
Kunz (E.), Pentosane u. die sogenannten Furfuroide 96.
Kunz-Krause (H.), Nachw. kleinster Mengen Pyridin als Mittel zur Erkennung von mit vergälltem Weingeist hergestellten Tinkturen etc. 699.
Kunz-Krause (H.) u. Steinchen (C.), Gewichte der Früchte u. Samen des D. A. B. V. u. ihre Verwendung als Prüfungswerte 851.
Kurz (S.), siehe: Jodlbauer (A.).
Kutscha (R.), Gerstenextraktbest. 774.
Kuttenkeuler (H.), Chemie der Nahrungs- u. Genußmittel 1056.
Kyropoulos (S.), siehe: Hahn (L.).

Labor (M.), Leukocytenbild des Skorbuts u. der Tibialgie 681.
Laborde (J.), Anormale algerische Weine 756.
Lach (B.), Lage der Kerzenindustrie in Österreich-Ungarn 963.
Lackmann (T.) u. Wiese (O.), Optochin bei Malaria tertiana 1060.
Lacroix (A.), Chem. Charakteristik der Dipyrisation der Ophitplagioklasse in den Pyrenäen 769. — Melanokrate vulkan. Gesteine in den französischen Besitzungen des indischen u. pacifischen Ozeans 952. — Zus. der Gesteine des Archipels der Comoren 953. — Zus. der vulkan. Gesteine im äußersten Norden von Madagaskar etc. 1188. — Die riebeckitführenden Syenite von Alter Petroso etc. 1187.
Lake (N. C.), Wachstum von Geweben im Glase in Beziehung zum Ursprung des Herzschlages 829.
Lamb (A. R.) u. Evvard (J. M.), Raps als Stoff zum Aufspeichern 947.
Lambris, Präzisionsverfahren zur Herst. genau dimensionierter Glasrohre etc. 1099.
Lamson (P. D.), Rolle der Leber bei akuter Polycythämie. Wrkg. von Epinephrin u. erregenden Reizen auf den Gehalt an roten Blutkörperchen im Blute von Kaninchen 272.
Lamson (P. D.) u. Keith (N. M.), Beziehung des Plasmavolumens zur Erythrocytenzahl für die Volumeinheit des Blutes 499.
Landau (H.), Gramfestigkeit von Diphtherie- u. diphtherieähnlichen Bacillen u. ihre differentialdiagnostische Bedeutung 936.
Landau (M.), Reine Milchsäure 861*.
Lander (C. H.), Oberflächenreibung: Verss. mit Dampf u. Wasser in Röhren 48.
Landis (W. S.), Herst. von Ammoniak aus Cyanamid 204.
Landsteiner (K.) u. Prášek (E.), Acetylierte Eiweißkörper 147.
Lanfranchi (A.), Möglichkeit des Überganges von Trypanosomen in die Milch 98. — Biologische Rkk. menschlicher u. tier. Trypanosomen zur Identifikation des Virus 104. 340. 758.
Lang (R. M.), Acidose u. einige Faktoren die sie beeinflussen 1180.
Lange (C.), Bedeutung der Salze für die spezif. Agglutination 273.
Lange (F.), siehe: Ehrlich (F.).
Lange (H.), Desinfektion mit trockener Heißluft 1055.
Lange (M.), siehe: Wichelhaus (H.).
Langer (A.), Glycerinersatz 419.
Langer (H.), Wasserdesinfektion mittels Chlorkalk 354. — Agglutination der Diphtheriebacillen 413.
Langer (H.) u. Krüger (H.), Gramfestigkeit der Diphtheriebacillen u. der Pseudodiphtheriebacillen als Differentialdiagnostisches Merkmal 192.
Langley (J. N.), Skizze des Fortschritts

der Aufklärung betreffs des autonomen Nervensystems 186. — Entnervter Muskel 668.
Langworthy (C. F.) u. Holmes (A. D.), Verdaulichkeit sehr jungen Kalbfleisches 930. — Verdaulichkeit des harten Gaumens der Rinder 930.
Lantier, „Intrait" von Strophanthus hispidus in der Behandlung der Herzleiden 155.
Larsen (S. H.) u. Schmidt (Johs.), Anwendung künstlichen Lichtes bei der Titration der Hopfenharze 743.
Lasausse (E.), Charakterisierung der Pikrinsäuregelbsucht 156. — Durch Einspritzen von Petroleum erzeugtes Geschwür. Nachw. des Petroleums im Eiter 243. — siehe: François (M.).
Laske (K.), siehe: Gadamer (J.).
Lassberg (J. v.), Wärmetechnische u. wärmewirtschaftliche Unterss. aus der Sulfitzellstoff-Fabrikation [210].
Lasseur (P.), siehe: Sartory (A.).
Last (E.), siehe: Dilthey (W.).
Laue (M. v.), Symmetrie der Krystall-Röntgenogramme 517.
Lauffmann (R.), Gerberisch wichtige Eigenschaften der pflanzlichen Gerbstoffe 437. — Gerbereichemie 1913—1915 857.
Laurin (E.), siehe: Bang (I.).
Lauschke (G.), siehe: Ruff (O.).
Law (D. J.), siehe: Wood (J. T.).
La Wall (C. H.), Reispuder 28.
Le Bas (G.), Molecular Volumes of liquid Chemical Compounds [626]. — Wrkg. ungesättigter Bindungen auf das Molekularvolumen organ. Verbb. 1100.
Lecène (P.) u. Frouin (A.), Beweise der Existenz von latentem Mikrobismus in den vernarbten Kriegswunden 342. — Mechanismus der Einkapselung von Fremdkörpern u. des latenten Mikrobismus 342.
Le Chatelier (H.), Gesetz der Löslichkeit 119. — Entglasung von Krystallglas 434. — Maximum der Löslichkeit des Calciumsulfats 454.
Le Chatelier (H.) u. Bogitch (F.), Best. des Kohlenstoffs nach der Methode von Eggertz 345.
Leclair (E.) u. Logié (G.), Desinfektion u. Insektenvertilgung. Verwendung eines Gemisches von Formaldehyd- u. Benzoldämpfen 337.
Leclère (A.), siehe: Grimbert (L.).
Lecoq (R.), Techn. Herst. der Kali- u. Natronseifen 703.
Le Count (E. R.), s.: Carlson (A. J.).
Lederer (A.), Fäulnisfähigkeit verunreinigter, mit Kolloiden beladener Wässer 1197.
Lederer (K.), m-Tolyltellurverbb. 55. — p-Anisyltellurverbb. 56. — Einw. von Salpetersäure auf aromatische Telluride 57. — Einw. von Grignardlösungen auf Tellurtetrachlorid 223. — Optisch-aktive Tellurverbb., Phenyl-p-tolyltellurverbb. 381. — Darst. halogensubstituierter Tellurverbb. 730.
Ledoux-Lebard (R.) u. Dauvillier (A.), Theoret. u. experimentelle Unterss. über die Grundlagen der quantitativen Strahlenmessung 121. 975.
Leduc (A.), Ausdehnungskoeffizienten der Gase. Innerer Druck u. innere Arbeit u. a. 973. — Latente Schmelzwärme des Eises u. der dritte internationale Kältekongreß 1913 977.
Leent (F. H. van), Gehärtete Fette 526.
Leeuwen (H. J. van), Instabilität des Bohr-Debyeschen Wasserstoffmoleküls u. die Dispersion von H 373.
Leeuwen (W. S. van), siehe: Schram (P.).
Lefèvre (L.), Wahrscheinliche Identität des Indins von Laurent mit dem Isoindigo von Wahl u. Bagard 92. — Konstitution des Isatyds u. Isatans 92.
Léger (E.), Umwandlungen des offizinellen Magnesiumcitrats 75. — Isomere Acetylderivv. des Nataloins u. Homonataloins 92. — Das offizinelle Magnesiumcitrat 762.
Lehmann (E.), Über die sogenannten Bakterienmutationen 751.
Lehmann (K. B.), Gesundheitliche Bedeutung der Hydrinsäure 1179.
Lehmann (L.), Künstliche Farbstoffe 1915 704.
Lehmann (O.), Ölige Streifen schleimig- u. tropfbarflüssiger Krystalle 366. — Plastizität fester Krystalle u. erzwungene Homöotropie I. u. II. Art 687.
Leimdörfer (J.), Fettversorgung 948.
Leinveber (A.), Dest. von Teer u. ähnlichen Stoffen 246*.
Leiser (R.), Lötmittel zum Weichlöten 166*.
Leitch (I.), Funktion des Hämoglobins bei Wirbellosen 829.
Leitmeier (H.), Zur Kenntnis der Mineralgele. Montmorillonit aus Bulgarien 422. — Heutiger Stand der Dolomitfrage 1185.
Lembert (M.), siehe: Fajans (K.).
Lemoine (G.), Katalyse des H_2O_2 im heterogenen Medium. Verss. mit Quecksilber 247. — Katalyse des H_2O_2 im heterogenen Medium. Verss. mit Platin 247. — Katalyse des H_2O_2 im heterogenen Medium. Verss. mit Oxyden 247.

— Katalyse des H_2O_2 im heterogenen Medium. Verss. mit Kohle 248.
Lendrich (K.), Kaffee u. Kaffeebereitung 757.
Lengersdorff & Co., siehe: Bunzlauer Werke Lengersdorff & Co.
Lenher (V.) u. Truog (E.), Best. der Kieselsäure 597.
Lenz (W.), Pteridium aquilinum Kuhn 421. — Best. kleiner Mengen Jod in organ. Stoffen 770. — siehe: Beckmann (E.).
Leo (H.), Bekämpfung von Darmentzündungen durch lösliche Kalksalze 188.
Leonard (A. G. G.), o-Chlorbenzylbromid u. seine Hydrolysenprodd. 470.
Leone (G.), Antagonistische Wrkg. des Jods u. des Benzols auf das Blut 98. — Pharmakodynam. Wrkg. des Camphers auf den großen Kreislauf u. auf das isolierte Herz 503.
Leonhardt (W.), s.: Dießelhorst (H.).
Lepape (A.), siehe: Moureu (C.).
Lepetit (R.) u. Satta (C. C.), Quercetin der Rinde von Pinus pinaster Sol 404.
Lepeytre (M.), siehe: Hollande (A. C.).
Lerczynska (I.), siehe: Pictet (A.).
Le Roy (G. A.), Nachw. von freiem Chlor in Trinkwässern 31. — Reagens auf freies Chlor im städtischen Trinkwasser 954.
Leschly (W.), Komplexe Konstitution des Meerschweinchenserums 333. — Komplemente verschiedener Tiere 745. — Verss. über Komplement. Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration 926. — Über Konglutination 927.
Lesné (E.) u. Phocas, Vork. von lebenden u. virulenten Mikroorganismen an der Oberfläche von Geschossen, die in vernarbten Geweben eingeschlossen sind 679.
Lester (H.), Änderung von Thermionenströmen mit dem Potential 634.
Leuchs (G. A.), siehe: Gutbier (A.).
Leuenberger (E.), siehe: Wüst (F.).
Levene (P. A.) u. Meyer (G. H.), Rolle der Leukocyten bei der Einw. auf den intermediären Stoffwechsel von Kohlenhydraten 151.
Levi (G.), Konstitution des Protoplasmas in den lebenden Zellen 663. — siehe: Bruni (G.).
Levin (E.), Nachw. der Spirochaete pallida nach der Fontanaschen Versilberungsmethode 353.
Lévy-Franckel, siehe: Dalimier.
Lewinsohn (K.), Glycerinersatz 159. 514.
Lewis (G. N.), Atom u. Molekül 535.
Lewis (J. H.), Ggw. von Adrenalin in menschlichen fötalen Nebennieren 745.
Lewis (S. J.), Emissionsspektra in der chem. Industrie 954.
Lewis (U. B.), siehe: Karr (W. G.).
Lewis (W. C. Mc C.), Technische Anwendungen der Capillarität u. der Elektrocapillarität in der chemischen Industrie 354. — siehe: Callow (R. H.); Griffith (R. O.).
Lewisohn (J.), Mehrfarbenbilder durch Färben von durch objektive Farbauslese gewonnene Positive 442*.
Leybold, Vergiftung durch Gase der Ammoniakfabrik 1055.
Leyden (P.) u. Velden (R. von den), Unterss. mit Campher u. Campherderivv. am Froschherzen 408.
Leykam-Josefsthal Act.-Ges. für Papier- u. Druckindustrie, Vließ aus zerfasertem Zellstoff 709*.
Leyton (A. S.), Leyton (H. G.) u. Sowton (S. C. M.), Anaphylakt. Wrkgg. bei Durchströmungsversuchen am ausgeschnittenen Herzen 667.
Leyton (H. G.), siehe: Leyton (A. S.).
Lichtenecker (K.), Mechanik und Akustik 711.
Lichtenstein (S.), Agglutinogene Substanz der Hefezelle 824.
Lichtwitz (L.), Ernährung im Kriege 666. 930.
Liebers, Anwendung des Methylenblaus zum Zuckernachweis im Urin 958.
Liebisch (T.), Opt. Beobachtungen am Quarz 768.
Lifschitz (J.), Chinhydrone 900.
Lifschütz (J.), Zur Kenntnis des Oxycholesterins und seiner Ester 877.
Lillie (R. S.), Massenwirkung bei der Aktivierung unbefruchteter Seesterneier durch Buttersäure 748. — Vermehrung der Durchlässigkeit für Wasser im Gefolge normaler und künstlicher Aktivierung bei Seeigeleiern 1042.
Li mei ling, siehe: Dold (H.).
Lincio (G.), Mineralien der Erzlagerstätte Borgofranco d'Ivrea 518.
Lindberg (G.), Bacillus subtilis als Krankheitserreger beim Menschen 944.
Lindblad (A. R.), Cyanverbb. oder Stickstoffverbb., bei deren Bldg. Cyanverbb. als Zwischenprod. dienen, in elektrischen Öfen 616*.
Linden (T. van der), Gummi- und Pektinbest. im Filterschmutz 698.
Lindet, Arpin u. Dumée, Zusatz von Reismehl zum Weizenmehl bei der Brotbereitung 756.
Lindet (L.), App. zum Messen der CO_2 bei einer alkoh. Gärung 757. — Fettbest. im Rahm 772.

Lindner & Co., Metallfarbiger Überzug auf Porzellangegenständen etc. 44*.
Lindner (E.) u. Moraczewski (W. v.), Milchsäureausscheidung bei Meningitis cerebrospinalis 592.
Lindner (H.), siehe: Weichardt (W.).
Lindner (P.), Fettgewinnung mit Hilfe von Mikroben 613. — Zur Mikrobenflora der zuckerhaltigen Saftflüsse 613. — Hausflora einiger Brauereibetriebe 961. — Nochmalige Nachprüfung des Verh. zweier Phycomycesstämme gegenüber verschiedenen Zuckerarten u. ihres Zygosporenbildungsvermögens 1050. — Gaslichtpapier als Ersatz für die Glasplatten bei mikrophotographischen Aufnahmen 1069.
Lindt (R.), siehe: Grünbaum (F.).
Lint (H. C.), siehe: Kopeloff (N.).
Linz (A.), Best. des Glycyrrhizins in der Süßholzwurzel etc. 202.
Liotta (D.), Ausscheidung des Ammoniaks mit dem Urin während der Ruhe 1045.
Lippmann (E. O. von), Zeitalter der Alchimisten J. I. und I. Hollandus 1100.
Lipscomb (G. F.) u. Hulett (G. A.), Kalomelnormalelement 538.
Lishman (G. P.), Verbesserungen bei der Gewinnung von Nebenprodukten im Koksofenbetriebe 1202.
Little (A. D.), Nutzbarmachung von Holzabfällen 164.
Livens (G. H.), Mechan. Beziehungen von dielektr. und magnet. Polarisation 716. — Halleffekt und verwandte Erscheinungen 867.
Ljubowski (S.), Casein, seine Herstellung und Verwendung 1056.
Lloyd (J. U.), Pharmazeutische Studien 514.
Lo Bianco (F.), Anwendungen der Anaphylaxie in der praktischen Hygiene 26.
Lobry de Bruyn (A. F. H.), Unterss. über die Nitrierung der drei Chloracetanilide mit Salpetersäure und der drei Chloraniline in schwefelsaurer Lsg. 1128.
Lodge (E.) u. Lodge (G. E. F.), Wrkg. von Metallsalzen auf Wolle und Seide in Ggw. von Nitriten und einer Säure 286.
Lodge (G. E. F.), siehe: Lodge (E.).
Loebell (H.), Tonhaltige Seifen 1077.
Löffl (K.), Ersatz für Glycerin, Öle, Fette und Seifen 703.
Löffler (W.), Harnstoffbildung in der isolierten Warmblüterleber 583. — siehe: Guggenheim (M.).
Löhnis (F.) u. Smith (N. R.), Lebenskreislauf der Bakterien 935.
Loeser (A.), Einw. einiger Chininderivv. auf den Schweinerotlaufbacillus 750.
Loew (O.), Verhalten des Zellkernes zu verschiedenen Giften 183. — Analogi zwischen lebender Materie und Proteo somen 331. — Überraschende Krystall bildung in toten Zellen 332.
Löwenhamm (E.), siehe: Euler (H. v.)
Löwenhardt (E.), Leitfaden für di chemischen Schülerübungen. Zur prak tischen Einführung in die Chemie [626]
Löwenstein (E.), Aktive Schutzimpfung beim Meerschweinchen mittels ungiftiger Tetanustoxins 71. — Tetanusschutzimpfung 72.
Loewinson-Lessing (F.), Vulkane und Laven des zentralen Kaukasus 1066.
Loewy (A.) u. Zuntz (N.), Einfluß der Kriegskost auf den Stoffwechsel 502.
Löwy (O.), Dysenterieschutzimpfung 104.
Logié (G.), siehe: Leclair (E.).
Loiseau (G.), siehe: Nicolle (M.).
Lokietek (J.), siehe: Reverdin (F.).
Lombroso (U.), Enzymat. Wrkg. von Blut auf Glucose. Zers. und Kondensation von Glucose durch normales Blut 561. — Zers. und Kondensation von Glucose durch Blut, welches mit oder ohne Glucose in der überlebenden Pankreasdrüse kreist 561. — Zers. und Kondensation von Glucose durch Blut, welches mit oder ohne Glucose im überlebenden Darm kreist 727.
Lo Monaco (D.), Allgemeine Rk. der Aminosäuren im tierischen Organismus 22.
Lo Monaco (D.) u. Silenci (G.), Wrkg. der Zucker auf die Gallensekretion 22.
Long (J. H.), Zelle zur Best. der Wasserstoffionenkonzentration 783.
Long (J. H.) u. Fenger (F.), Rkk. des Pankreas und anderer Organe 582.
Long (J. H.) u. Hull (M.), Angenommene Zerstörung von Trypsin durch Pepsin und Säure 1041.
Lo Priore (G.), Lsg. landwirtschaftlicher Probleme, die durch den Krieg bedingt sind 106. — Handel mit Wiesensämereien in den kriegführenden Staaten 106.
Lorentz (K.), Flüssiges schwedisches Harz 614.
Lorenz (J.) & Co., Flüssige Wachspolituren 360*.
Lorenz (R.), Metallnebel und Pyrosole 297.
Lorenz (R.) u. Posen (I.), Konstitutionsbest. von komplexen Salzen durch Überführung und Leitvermögen 301. — Theorie der elektrolyt. Ionen. Best. der Beweglichkeit einiger anorganischer Komplexionen 875. — Raumerfüllung und Beweglichkeit komplexer anorgan. Ionen 876. — Raumerfüllung und Beweglichkeit der einfachen anorgan. Ionen 876.

osanitch (M. S.), Sicherheitsventil 967.
ouis (H.), Verschwendung im Kohlenbergbau 1089.
oup, Pharmakodynam. Studie über das Pelletierin 1030.
ovellete (C. R.), siehe: Beifeld (A. F.).
ubs (H. A.) u. Clark (W. M.), Sulfonphthaleine als Indicatoren für die colorimetr. Best. der Wasserstoffionenkonzentration 1068. — Colorimetr. Best. der Wasserstoffionenkonzentration in bakteriologischen Nährböden 1068.
uce (E.), Best. des Gummis im offizinellen Gummisirup 607. — siehe François (M.).
uckhardt (A. B.), siehe: Becht (F. C.).
ucksch (F.) u. Hever (K.), Dauer der Anwesenheit von Schutzkörpern im Blutserum der gegen Typhus geimpften Personen 67.
udwig (B.), Teerdestillationsanlage und Eismaschine 1091.
udwig (F.), Bau und Betrieb von Filterpressen 1100.
üders (R.), Arzneimittelverkehr im Kriegsjahr 1915 158.
üppo-Cramer, Entwicklungsbeschleunigung durch Farbstoffe 212. — Kolloidchemie und Photographie 974.
üssem (H.), Unterss. am Lithiumspektrum im elektr. Felde 169.
uftensteiner, Konstitution des Tannins 815.
umière (A.), Wirkung der Hypochlorite auf den Eiter 27.
undberg (J. O.), Eindampfen der Ablaugen der Zellstoffabrikation etc. 709*.
usk (G.), Nahrungsmittelökonomie 664.
uther (R.), siehe: Ostwald (W.).
utz (O.), Umwandlung der Maleinsäure in Bernsteinsäurederivv. mit Hilfe von Pyridinbasen 216.

laag (G. C.) u. Schill (E.), Abscheidung von leicht sd. KW-stoffen der Methanreihe 623*.
ac Arthur (C. G.), siehe: Darrah (J. E.).
acbeth (A. K.), siehe: Addy (C. W.).
acbeth (G. A.), Ein im durchfallenden Lichte weiß erscheinendes Glas 1098*.
c Bryde (C. N.), siehe: Hoagland (R.).
acciotta (C.), Verb. der Alkalijodate im tierischen Organismus u. ihre Giftwirkungen 502. 1046.
c Collum (B.) u. Ahlborn (G. H.), Einw. der Häufigkeit des Stromwechsels auf die elektrolyt. Korrosion 1083.
c Collum (E. V.), siehe: Hart (E. B.).
c Dermott (F. A.), Verwertung der in Florida geernteten Citrusfrüchte 155.
c Farlane (N. C.), siehe: Snell (J. F.).
Mc Guigan (H.), Einfluß von Atropin u. Pilocarpin auf die Glykogenfunktion 760.
Mc Guigan (H.), Keeton (R. W.) u. Sloan (L. H.), Segmentweise Wrkg. des Strychnius 233.
Macht (D. I.), Pharmokologie des Harnleiters. Wrkg. von Epinephrin, Ergotoxin u. Nicotin 233. — Pharmakologie des Harnleiters. Wrkg. von Mitteln, die die autonomen Sacralnerven beeinflussen 505.
Macht (D. I.), Johnson (S. L.) u. Bollinger (H. J.), Periphere Wrkg. der Opiumalkaloide. Einw. auf die Endigungen der Empfindungsnerven 831.
Mackey (M. Mc D.) u. Ingle (H.), Wrkg. von Trocknern auf Olivenöl 357.
Mc Kie (P. V.), siehe: Orton (K. J. P.).
Mc Lane (J. W.), siehe: Briggs (L. J.).
Mc Laren (D. F.), siehe: Qua (N. C.).
Maclean (H.), Glykolyse in diabet. Blute u. Best. von Blutzucker 162. — Zus. des „Lecithins", mit Beobachtungen über die Verteilung der Phosphatide in den Geweben etc. 995.
Maclean (H.) u. Weir (H. B.), Anteil der verschiedenen Blutelemente an der Glykolyse 232.
Mc Master (Le Roy) u. Magill (A. C.), Neutrale Ammoniumsalze einiger organ. Säuren u. deren substituierte Derivv. 1140.
Made (M. van der), siehe: Schram (P.).
Madelung (W.) u. Hager (F.), Diindolyl 735.
Mächling (C.), siehe: Staudinger (H.).
März (S.), siehe: Ramann (E.).
Magath (T. B.), siehe: Hessler (J. C.).
Magidson (O.), Kondensation von Di-α-naphthylmethanderivv. mit Phenol u. Anilin 129.
Magill (A. C.), s.: Mc Master (Le Roy).
Magnan (A.), Schutzimpfung gegen Paratyphus A u. B 195.
Maillard (L. C.), Bldg. der Pyridinbasen aus den Eiweißstoffen 326. — Synthese der Huminsubstanzen durch Einw. der Aminosäuren auf die reduzierenden Zucker 1000.
Maisch (O.), siehe: Gutbier (A.).
Majima (R.) u. Okazaki (Y.), Zur Kenntnis des 2,3-Dioxyltoluols u. über die Nitroderivv. seiner Methyläther 175.
Makaroff-Samljanski (J.), siehe: Borsche (W.).
Makower (W.), Streuung der α-Teilchen 715. — Wirksamkeit des Rückstoßes des Radiums D aus Radium C 715.
Mallat (A.), Vergleichsweise Einw. des Phenolphthaleins auf Natriumdicarbonat u. natürliches Vichysalz 754.

Mallat (A.) u. Géraud (F.), Lävulose- u. stark eiweißhaltiger Harn 746.
Manasse (E.), Ilvait u. andere Mineralien von Perda Niedda in der Oriddese 160.
Mandal (H.), Chlorpentaäthylaminochromisalze 309.
Mandelbaum (M.), Über Komplemente u. deren Bedeutung 499.
Mandersloot (W.), Emissionsspektrum zweiatomiger Verbindungsgase im ferneren Ultrarot 49.
Mandersloot (W. C.), Breite von Spektrallinien 541.
Manetta (P.), Verh. der Pankreaslipase während der starken Temperaturerhöhungen bei Infektionen 582.
Mannessier (A.), 2,3-Dithiosulfinden 490.
Mannheim (E.), siehe: Frerichs (G.).
Mannheimer (E.), Habersche Synthese des Ammoniaks als Schulversuch 635.
Mannich (C.), Girna 344. — Togal. Vanazonliquor 344. — Microbin 414. — Methylderivv. des Morphins 820. — Pharmazeut. Spezialitäten u. Geheimmittel 836.
March (A.), Elektronentheorie der Metalle 48. — Kinet. Theorie der Verdampfung 543.
Marcille (R.), Best. der Jodzahl der äth. Öle 849.
Marckwald (E.), siehe: Frank (F.).
Marcusson (J.), Normen für Erzeugnisse der Asphaltindustrie 704. 963. — Chem. Aufbau der Naturasphalte 777.
Marden (J. W.), Thermalzahlen von Fetten u. Ölen. Erhitzung bei der Bromierung 201.
Mareck (R.), Diagnostischer Wert der modifizierten Urchromogenprobe Weiss bei Typhus abdominalis 524.
Marek (K.), Einfluß des Ozons auf den tierischen Organismus 188.
Margosches (B. M.), Problem der Fetthärtung 962.
Marica (E.), siehe: Puxeddu (E.).
Marine (D.) u. Rogoff (J. M.), Aufnahme von KJ durch die Schilddrüse in vivo nach seiner intravenösen Einführung in konstanten Mengen 834.
Marino (L.) u. Becarelli (R.), Sogen. Subbromid des Wismuts 52. — Sogen. Subchlorid des Wismuts 53.
Markoff (W. N.), Über das Wesen der Paraagglutination 1038.
Maron (D.), Eine Äthylaminogruppe enthaltende Benzimidazole 706*.
Marshall (A.) u. Peace (G.), Dampfdruck des Glyceryltrinitrats 376.
Marshall jr. (E. K.), s.: Mateer (J. G.).
Martin (G.), Modern Chemistry and its Wonders [294].
Martin (H. C.) u. Walker (T. L.), o-Benzoylbenzoylchlorid 573.
Marusawa (T.), Flockung kolloidaler Systeme 971.
Marx (E.), Quadratwurzelgesetze der Alkaliflammen u. die Theorie der Flammenleitung 540.
Marzahn (W.), siehe: Thiesing (H.).
Marzinowsky (E. J.), Malariaparasiten 341.
Mascarelli (L.), Spaltung racemischer Alkohole durch Camphersäureanhydrid 15.
Mascarelli (L.) u. Deliperi (D.), Spaltung racem. Alkohole durch Camphersäureanhydrid 390.
Masoni (G.), Löslichkeitsverhältnisse der Manganverbb. im Boden 107. — Zusammenfassende Unters. der Teerfarbstoffe u. anderer fremder Farbstoffe im Wein 1077.
Massini (R.), Anaphylaktische Rk. des Meerschweinchendarms 747.
Massink (A.), Nachw. von Mangan 280.
Massol u. Faucon, Absorption ultravioletter Strahlungen durch Bromabkömmlinge des Methans 725.
Mateer (J. G.) u. Marshall jr. (E. K.), Ureasegehalt gewisser Bohnen unter besonderer Berücksichtigung der Jackbohne 1032.
Mathesius (W.), Vorgänge im Hochofen 610.
Mathieu (L.), Vereinfachte Molekularkonstante für die Charakterisierung der Wässerung der Milch 847.
Maue (G.), Prüfung von Phenylum salicylicum 851.
Mawrow (F.) u. Nikolow (M.), Neue Sulfide des Molybdäns 459.
Maxim (M.), Alkalisalze aromat. Sulfosäuren aus den entsprechenden Erdalkalisalzen 619*.
Maxwell (H. L.), siehe: Artis (B.).
Maxwell (L. A. I.), Beziehungen des Speichels zur gastr. Verdauung 232.
Mayer (Fritz), siehe: Kalischer (G.).
Mayer (Fritz) u. Oppenheimer (T.), Über Naphthylessigsäuren 812.
Mayer (G. D.), Bodenbearbeitung u. die dazu nötigen App. 106.
Mayer (Max), Herst. der Loeffler-Grünlösungen 608.
Mayer (P.), Ersatz des Nelkenöles durch andere Intermedien 1069.
Mayer (Stefan) u. Przibram (K.), Verfärbung von Salzen durch Becquerelstrahlen u. verwandte Erscheinungen 633.
Mayer (Waldemar), s.: Wedekind (E.).

Mayr (L.), Bekämpfung der Pferdelaus mit Ikaphthisol 336.
Mazé (P.), Stoffwechsel zwischen Wurzeln u. Boden. Austausch zwischen den verschiedenen Geweben der Pflanze 20.
Mechanische Bindfadenfabrik Rudolf Neunhoeffer, Bindfadenersatz aus Baumwollabfallgarn 780*.
Mechel (L. von), siehe: Fischer (Emil).
Mecklenburg (W.), Adsorption 446.
Meek (D. B.) u. Watson (E. R.), Farbe von Polyoxyanthrachinonfarbstoffen 659.
Meer (G. ter) u. Reubold (K.), Reinigung organische Stoffe enthaltender Abwässer 966*.
Meggers (W. F.), siehe: Burns (K.).
Mehler (L.), siehe: Biltz (W.).
Meigen (W.), siehe: Jurgens (T.).
Meihof (C.), Ausscheidung u. Entfernung von Luft oder Gasen aus Flüss. 966*.
Meillère (G.), Gewerbliche Arsenvergiftung. Nachw. des Arsens in den Hautorganen 597. — Milchanalyse 772.
Meißner (K. W.), Wellenlängenbeststt. im roten u. infraroten Spektralbezirk 634.
Meißner (P.), Best. des Teilinhaltes liegender Kessel 284.
Meister Lucius & Brüning, siehe: Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.
Meldrum (R.), Erstarrungs- u. Schmelzpunkt des Benzols 1126.
Melichar (M.), Fraktionierte Saturation 701.
Mellanby (J.), Darst. u. Zus. von Caseinogen 1031.
Mendel (F.), Behandlung der Pneumonie mit Optochin 73. — Kohlensäurewundpulver zur vaginalen Pulverbehandlung 1062.
Menozzi (A.), Wie ist Thomasmehl zur Düngung zu ersetzen? 107.
Menschutkin (B.), Einw. von Benzoylchlorid auf m-Xylol in Ggw. einiger Metallhalogenide der zweiten Gruppe 315.
Mensio (C.), Rationellere Beurteilung der Moste 112.
Merck (E.), Reines Colchicin 662. — Nichtoffizinelle Alkaloide 1183.
Merica (P. D.), siehe: Burgess (G. K.).
Merrill (P. W.), siehe: Burns (K.).
Merton (T. R.), Struktur verbreiterter Spektrallinien 49.
Mervin (H. E.), siehe: Johnston (J.); Rankin (G. A.).
Merz & Co., Chemische Fabrik, Mentholhaltige Zigaretten u. Zigarren 294*.
Merz (J.), Gewinnung von Öl aus Steinobstkernen 776.
Messerli (F.), siehe: Galli-Valerio (B.).
Messerschmidt, Vork. von mit Choleraserum paragglutinierenden Bakterien 154.
Messerschmidt (T.), Desinfektionsvermögen der Metalle u. seine Ursachen mit besonderer Berücksichtigung der Wirkung des Kupfers 1054.
Messerschmitt (A.), Schachtofen für Herst. von H aus Eisen u. Wasserdampf 287*.
Messner (J.), Neue Arzneimittel 683.
Mészáros (E.), Erzeugung von ledersetzenden Stoffen 529*.
Metallwerke Neheim, Zum Destillieren u. Rektifizieren dienende stehende Kolonne 858*.
Metge (G.), siehe: Müller (H. C.).
Methner (T.), Trocknung von Abfallhefe nach vorheriger Beimischung von feuchtigkeitsaufsaugenden Stoffen 525.
Meunier (J.), Nachw. kleiner Mengen S u. Unterscheidung vom Arsen 1069.
Meurs (G. J. van), Gleichgewichte in Systemen, in denen W., ein Phenol u. eine Base die Komponenten bilden 128.
Mewes (R.), Vakuumgefäß für verflüssigte Gase 206*. — Tiefkühlen 781*.
Meyer (Arthur), Allinante 403.
Meyer (E.), siehe: Thiel (A.).
Meyer (Emil), siehe: Kauffmann (H.).
Meyer (F. H.), Springhartes, hellfarbiges Cumaronharz 707*.
Meyer (G. H.), siehe: Levene (P. A.).
Meyer (H.), Analyse u. Konstitutionsermittlung organ. Verbb. [210].
Meyer (Hermann L. F.), Zur Kenntnis westdeutscher Schwerspatlagerstätten 841.
Meyer (Julius), Konstitution der Manganiverbb. 553.
Meyer (Kurt), Argaldin, ein neues Silber-Eiweißpräparat 418.
Meyer (Stefan), Lebensdauer des Ioniums u. einige Folgerungen aus der Best. dieser Konstante 458.
Meyer-Lévy, siehe: Weisse (G. von).
Meyerhof (O.), Atmung nitrifizierender Bakterien. Atmung des Nitratbildners 671. — Beeinflussung der Atmung des Nitratbildners durch chem. Substanzn 1051.
Michaelis (H.), siehe: Thoms (H.).
Michalowski (J.), siehe: Morgen (A.).
Middleton (A. R.) u. Miller (H. L.), Nachw. von Ni in Kobaltsalzen 1072.
Mieczyński (T.), siehe: Zawidzki (J.).
Miethe (A.), Die Photographie aus der Luft [294].
Mikeska (L. A.), siehe: Bailey (J. R.).
Milbauer (J.), Wrkg. von O auf Metalloxyde bei erhöhtem Druck u. erhöhter Temp. 1110.

Milbauer (J.) u. Kohn (K.), System $PbSO_4 + K_2CrO_4 \rightleftarrows PbCrO_4 + K_2SO_4$ über Chromgelb 303.
Mildner (H.), siehe: Tillmans (J.).
Milius (H. C.) u. Schoorl (N.), Analytisch-chemische Definition von Zuckerarten 896.
Miller (C. W.), siehe: Taylor (A. E.).
Miller (E. C.), Relativer Wasserbedarf von Mais u. Sorghum 827.
Miller (F. A.), Aufzucht von Belladonna, Digitalis, Hyoscyamus u. Stramonium 498.
Miller (H. L.), s.: Middleton (A. R.).
Miller (O.), Thermoisomerisation der Naphthalinsäure 227.
Miller (W. S.), siehe: Hart (E. B.).
Millosevich (F.), Petrograph. Studien auf der Insel Giglio 422.
Mindes (J.), Identitätsreaktionen für Theobrominum Natriosalicylicum 1075.
Minovici (S.) u. Grozea (E.), Einw. der Quecksilbersalze auf Aluminiumblech u. a. 109.
Mitscherlich (A.), Simmermacher (W.) u. Floess (R.), Ausnutzung der Thomasmehlphosphorsäure in Beziehung zu ihrer Citronensäurelöslichkeit 765.
Mitscherlich (E. A.), Pflanzenphysiologische Vorarbeiten zur chem. Düngemittelanalyse 519.
Moctall-G. m. b. H., Prägefolie 246*.
Moellendorf (W. v.), Speicherung saurer Farben im Tierkörper 232.
Möller (H. F.), Neue Mikrowage und über Mikroelektroanalyse [626].
Moeller (W.), Pflanzl. Gerbstoffkolloide 704. — Mikro- und Ultrastrukturen der Haut- und Lederfaser 855. — Humussäure und Gerbsäure 856.
Moeltgen, Erfahrungen mit Papaverinum hydrochlor. in der Röntgendiagnostik 681.
Mörtelwerk „Jolit", Verbesserung von Trockenmörtel aus Kalk und Sand 362*.
Moir (J.), Analyse von Niobium-Titanmineralien und einige Rkk. auf Nb, Tantal und Titan 1191. — Nachw. von Molybdän 1192.
Moles (E.), Absolute Dichte des Bromwasserstoffgases 301. — D. des HBr-Gases. Zur Nachprüfung des At.-Gew. des Br 545.
Molisch (H.), Mikrochemie der Pflanze. Orangefarbige Hydathoden des Ficus javanica 403. — Organische Kalkkugeln und über Kieselkörper bei Capparis 404. — Nachw. von gelösten Kalkverbb. mit Soda 601. — Nachw. von Kalk mit Kalilauge oder einem Gemisch von Kalilauge und kohlensaurem Kalium 844.
Moll (F.), Verwendung ammoniakalischer Salzlösungen zur Holzkonservierung 1088.
Molz (E.), siehe: Müller (H. C.).
Mom (C. P.), siehe: Böeseken (J.).
Momose (G.), Über den Inosit des Gehirns und seine Darst. 1171. — Wrkg. der Einführung von Harnstoff, Natriumlactat u. Natriumdicarbonat auf die Rk. des Blutes und Zus. der Alveolarluft beim Menschen 1175.
Monaco (E.), Bessere Ausnutzung der Kohle 165. — Kampf gegen Staub 1081.
Monhaupt (M.), Best. des Schmelzpunktes von Fetten 604.
Monier-Williams (G. W.), Gefrierpunkt der Milch und seine Beziehung zum Nachw. der Wässerung 773.
Montagne (P. J.), Einw. alkoh. Kalilauge auf Halogenaminobenzophenone (und -benzhydrole) 1021. — Nitrierung des 4-Brom- und 4-Chlorbenzophenons 1022.
Montemartini (C.) u. Bovini (F.), Verschiedenheiten des gegenseitigen Einflusses der Chinaalkaloide auf deren Drehungsvermögen in Abhängigkeit von der Temp. 496.
Monti (E.), Konzentrieren von zuckerhaltigen Pflanzensäften 625*.
Montmollin (de), Polymerisation des Äthylens 643.
Montuori (A.) u. Pollitzer (R.), Chemische Schutzmittel gegen die Kälte 409.
Mooij (W. J. de), Quantitative Beststs. mittels kritischer Lösungstemperaturen 444.
Moraczewski (W. von), s.: Lindner (E.).
Morgan (G. T.) u. Reilly (J.), Diazoderivv. von Aminotriazolen 143.
Morgan (J. L. R.) u. Egloff (G.), Eigenschaften von Flüssigkeitsgemischen. Gemische von Phenol-Wasser und Triäthylamin-Wasser 566.
Morgan (J. S.), Periodische Entwicklung von CO 313.
Morgen (A.), Beger (C.), Ohlmer (E.) u. Michalowski (J.), Ausnutzungsverss. mit verschiedenen Futtermitteln. Best. der Verdaulichkeit des Proteins 238.
Morgenroth (J.) u. Tugendreich (J.), Desinfektionswirkung von Chinaalkaloiden auf Streptokokken 506.
Morgenthaler (O.), Farbstoffbildender Bacillus aus Bienenlarven 1053.
Morosowa (O.), siehe: Nametkin (S.).
Morris (J. L.), Harnsäure und seine Anwendung für Best. der Harnsäure und des Phenols 1075.
Morson (T. D.), siehe: Hill (C. A.).
Moser (F.), App. zur Messung großer Gasmengen 365.
Moses (D. V.), siehe: Plaisance (G. P.).

Mosimann (W.) u. Tambor (J.), Synthese der 2,3-Dioxyphenylessigsäure 316. — Synthese des Naringenins 734. — Zur Kenntnis des o-Vanillins 901.
Moskovićz (W.), Tropfpipette 535.
Mottek (H.), Trocknen von Kartoffeln 246*.
Mottram (V. H.), Fettinfiltration der Katzenniere 829.
Mouchel, siehe: Gallois.
Moureu (C.) u. Lepape (A.), Seltene Gase schlagender Wetter 1202.
Mügge (O.), Zur Kenntnis der sogen. Dinassteine 952.
Mühle (P.), Über Sikkative. Die Trockenmittel in der Lack-, Firnis- und Farbenindustrie 435.
Mühlen (J.), Aufbereitung von Ätzkalk 624*.
Mühlens (P.), Malariagefahren und ihre Verhütung durch Chininprophylaxe und Chininbehandlung 943.
Müller, Karrageengallerte als Massiermittel 158. — siehe: Kauffmann (H.).
Müller (Erich), Verwendung von Kartoffelwalzmehl als Zusatz zur Säuglingsnahrung 1179.
Müller (Emil), siehe: Fichter (F.).
Müller (Eugen) u. Eichert (E.), Magnesiazement 1204*.
Müller (F.), siehe: Rupe (H.).
Müller (F. P.), Magneteisenerzlagerstätten von Cogne 275. — Mineralien aus den Manganerzlagerstätten des Oberhalbstein (Graubünden, Schweiz) 1185.
Müller (H. C.), Naumann (W.), Molz (E.), Teller (F.), Wege (W.) u. Metge (G.), Bericht über die Tätigkeit der agrikulturchemischen Kontrollstation und der Versuchsstation für Pflanzenkrankheiten der Landwirtschaftskammer für die Provinz Sachsen 509.
Müller (Heinrich), Magneteisenerz und Schmirgellagerstätten im südwestlichen Kleinasien 519.
Müller (I.), Basizität der Unterphosphorsäure 786.
Müller (Karl), Entgiften des Tabakrauches von Zigarren 624*.
Müller (Philipp), Filtrieren von trockenen und feuchten Stoffen 782*.
Müller (Rudolf), Bedeutung der Wassermannschen Rk. 761.
Müllner (H.), siehe: Honcamp (F.).
Múgica (J.), Streifen aus Asphaltpulver 782*.
Muirhead (A. L.) u. Gerald (H. F.), Wrkg. gewisser flüchtiger Öle auf isolierte Darmabschnitte 504.
Mukherjee (K. C.) u. Watson (E. R.), Farbstoffe aus Phenanthrenchinon 657.
Munch (J. C.), s.: Homberger (A. W.).
Munk (F.), Wirkung und Anwendung des „Nucleo-Hexyl" bei Fleckfieber 681.
Murat (M.) u. Durand (J.), Ausscheidung der Pikrinsäure durch den Harn 22.
Murmann (E.), Abänderung der gewichtsanalyt. Best. des Chlors u. Silbers 427.
Murray (B. L.), Elektrolyt. Best. von Hg in Quecksilberoleaten 240. — Elektrolyt. Best. von Hg in Quecksilbersalicylaten 241. — Elektrolyt. Best. von Bi in Wismut-β-naphthol 241.
Murtfeldt (W.), Verwendung von Hirschhornsalz als Fettersatz beim Brotbacken 103.
Muttelet (C. F.), Best. der äth. Öle in den Likören: Pfefferminzlikör, Anisette, Curaçao, Kümmel, Benediktiner, Chartreuse, Bitter 850.
Myers (H. B.), Kreuzweise Toleranz. Veränderte Empfänglichkeit gegen Kodein, Heroin etc. bei Hunden mit erworbener Toleranz für Morphin 831.
Mylius (F.) u. Groschuff (E.), Reines Wismut 986.
Mylius (F.) u. Hüttner (C.), Platin und Leuchtgas 436. — Best. des Schwefels im Leuchtgas 437.
Mylius (W.), Abkömmlinge des γ- und β-Mercaptopropylamins 1115.

Naamlooze Vennootchap „Ant. Jurgens' Vereenigde Fabrieken", Kühlen von geschmolzenen Fetten 442*.
Näher (W.) u. Nöding (M.), Wasserstoffgas 860*.
Nametkin (S.), Unterss. im Gebiete des Fenchons 253.
Nametkin (S.) u. Chochrjakowa (W.), Über das „Oxyfenchon" von Konowalow 255.
Nametkin (S.) u. Morosowa (O.), Isomerisation von Cyclopentylcarbinol beim Übergang in Halogenderivv. 250.
Nassau (R.), siehe: Kossowicz (A.).
Nathan (E.), Einfluß verschiedener Serumarten auf die Inaktivierbarkeit des Meerschweinchenkomplements durch Cobragift 927.
Naumann (W.), siehe: Müller (H. C.).
Navassart (E.), Tannin als Kolloid 59.
Neber (P.), siehe: Bülow (C.).
Neger (F. W.), Ursachen der für akute Rauchschäden charakterist. Fleckenbildung bei Laubblättern 837.
Neißer (A.), Gonokokkendiagnostik durch Cutisreaktion 433.
Nelson (J. M.) u. Griffin (E. G.), Absorption der Invertase 581.
Neogi (P.) u. Chowdhuri (T.), Um-

wandlung aliphat. Nitrite in Nitroverbb. 996.
Neresheimer (H.), siehe: Harries (C. D.).
Nernst (W.), Best. chem. Konstanten 536.
Nestell (R. J.) u. Anderson (E.), Best. von SO_2 u. SO_3 in Rauchgasen 239.
Neubauer, Colorimetr. klin. Schnellmethode zur quantitativen Harnzuckerbest. 848. 1078.
Neuberg (C.), Hydrotropische Erscheinungen 970. — Hydrotropie 971.
Neumann (B.) u. Draisbach (F.), Aufschließung von Feldspat zum Zwecke der techn. Kaligewinnung 775.
Neumann (J.), Strophanthusvergiftung 755.
Neumann (L.), siehe: Braun (J. v.).
Neumann (R.), siehe: Porges (P.).
Neunhoeffer (Rudolf), siehe: Mech. Bindfadenfabrik Rudolf Neunhoeffer.
Neve (M. C. J.), siehe: Hansen (A. M. H.).
Newbery (E.) u. Pring (J. N.), Reduktion von Metalloxyden mit Wasserstoff bei hohen Drucken 52.
Newlands (S. H.), siehe: Kay (S. A.).
New Metals-Process Company, Verhüttung von Erzen 709*. — Reduzieren von Erzen 1098*.
Nicolle (C.), Vorbeugende Impfung beim Flecktyphus 589.
Nicolle (C.) u. Blaizot (L.), Herst. eines experimentellen antiexanthemat. Serums u. seine ersten Anwendungen bei der Behandlung des menschlichen Typhus 197.
Nicolle (M.), Debains (E.) u. Loiseau (G.), Shigascher Bacillus 936.
Nielsen (A. L.), Ersatzmittel für Leder 205*.
Nierenstein (M.), siehe: Dean (H. F.); Geake (A.).
Niggemann (H.), siehe: Fischer (Franz); Schaefer (K.).
Niggli (P.), Bau einfacher u. isotyper Krystalle u. Einfluß äußerer Faktoren auf die Krystallstruktur 107. — Gleichförmige Pressung, Streßpressung u. Gesteinsmetamorphose 423.
Nikolow (M.), siehe: Mawrow (F.).
Nissle, Grundlagen einer neuen ursächlichen Bekämpfung der pathologischen Darmflora 943.
Nodder (G.), siehe: Callow (R. H.).
Nöding (M.), siehe: Näher (W.).
Noelting (E.), Einige sich von der Aminophenylarsinsäure ableitenden Farbstoffe 1131.
Noelting (E.) u. Kregczy (A.), Nitrierung des Diäthylbenzylamins 1127. — Einige sich von den Aminodiäthylbenzylaminen ableitende Farbstoffe 1127.
Noelting (E.) u. Steimle (F.), Darst. von den Indazolen ähnlichen Körpern mit geschlossener Kette aus den nitrierten u. bromnitrierten o-Anisidinen 142.
Noll (H.), Versalzung der Flüsse durch die Endlaugen der Kaliindustrie 433. — Differenzierung der Magnesiahärte im Wasser unter besonderer Berücksichtigung der endlaugenhaltigen Flußwässer 525.
Nolte (O.), Stickstoffbest. nach Kjeldahl 280.
Noorden (C. v.) u. Fischer (Ilse), Harnsäurereaktion im Speichel 828.
Normann (W.), Fetthärtung 285. — Verss. über Fetthärtung unter Anwendung von Nickelmetall u. von Nickeloxyden 853. — Katalytische Fetthärtung 962.
Normann (W.) u. Hugel (E.), Unters. von extrahierten Fetten 524. — Analyse gehärteter Öle. Nachw. von gehärtetem Tran u. Rüböl 1075.
Norris (J. F.), Watt (M.) u. Thomas (R.), Rk. zwischen Alkoholen u. wss. Lsgg. von HCl u. HBr 556.
Norris (R. V.), siehe: Harden (A.).
Norsk Hydro Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Konzentration von wasserhaltigen Flüss. 113*.
Norton (J. F.), Phenolkoeffizienten von Desinfektionsmitteln 154.
Norton (J. F.) u. Knowles (H. I.), Indicatoren bei der Best. der temporären Härte des Wassers 843.
Norton (R. P.), siehe: Turner (W. F.).
Nossowitsch (H.), siehe: Grün (A.).
Nottbohm (O.), Darst. von Carbondisulfosäuren aus den Bisulfitverbb. ungesättigter Aldehyde u. Malonsäure 796.
Nouri (O.), siehe: Fischer (Emil).
Noyes (W. A.) u. Johnson (L. C.), Mutmaßliche Wrkg. der Form eines Gasbehälters auf die D. des Gases 540.
Nutting (P. G.), Quantitative Angaben über Metallniederschläge an Kathoden 972.

Oberfell (G. G.), siehe: Burrell (G. A.).
Oberhoffer (P.), Ätzmittel zur Ermittlung der Verteilung des Phosphors in Eisen und Stahl 692.
O'Brien (H. R.), siehe: Dains (F. B.).
Ochsenius (K.) Keuchhustenbehandlung 343.
Ockel (R.), Kühlverf. für flüss. Seifenmasse u. dgl. 781*.
O'Connor (J. M.), Mechanismus der chemischen Temperaturregulierung 1044.

Oddo (B.), Prodd. der Autoxydation der Indole 577.
Oddo (G.), Molekulargewicht des Wassers in Lsg. in einigen Anhydriden und in Lsgg. im allgemeinen 371. — Monomolekulares Wasser und die Existenzmöglichkeit eines monomolekularen Lebens, das von dem heutigen dimolekularen verschieden ist 372.
Odencrants (A.), Sensitometr. App. und deren Fehlerquellen 870.
Odstrčil (J.), „Perkaglycerin Winkel" als Glycerinersatz in der Dermatologie 836.
Oechsner de Coninck (W.), Bariumoxalat 85.
Oefele (F. von), Schädlichkeit von Erdölen als Abführmittel 409.
Oehm (O.), Gewinnung des Saftes, bezw. Harzes aus Baumstümpfen 1098*.
Oeller (H.), siehe: Reinhardt (A.).
Ölverwertungs-Ges. m. b. H., Gesättigte Fettsäuren u. deren Glyceride 208*.
Oesterheld (G.), Schmelzpunkt und die Schmelzwärme des Berylliums, Legierungen des Berylliums mit Aluminium, Kupfer, Silber und Eisen 983.
Oesterle (O. A.), Begleiter des Lapachols im Greenheartholz 822.
Ogawa (M.) u. Aoyama (S.), Reaktionsprodd. von Schwefeldioxyd und Ammoniak 979.
Ohlmer (E.), siehe: Morgen (A.).
Ohlsson (E.), Extraktion der Milchsäure 172. — Additionsprodd. der Diphenäthylthiocarbamide mit Methyljodid 315.
Ohnesorge (O.), Feuersichere Lagerung von Benzin 615.
Okada (S.), Optimale Rk. für Pepsin 1174. — Optimale Bedingungen für die eiweißspaltende Wrkg. der Takadiastase 1174.
Okazaki (Y.), siehe: Majima (R.).
Oliveri-Mandalà (E.), Einfluß der Temp. auf die elektr. Leitfähigkeit einiger schwacher SS. 577. — Katalyse der Stickstoffwasserstoffsäure 1105.
Olivier (S. C. J.), Photochem. Zersetzung einiger Säurechloride 1131.
Olschewsky (W.), Kalkmörtel 210*.
Olson (A. O.), siehe: Hunter (W. H.).
Onodera (N.), Einflüsse verschiedener Substanzen auf die Urease der Sojabohne 1167. — Urease der Sojabohne und ihr Coenzym 1168.
Onslow (H.), Entwicklung der schwarzen Zeichnungen auf den Flügeln von Pieris Brassicae 1177.
Opolski (S.), Czaporowski (I.) u. Zacharski (J.), Desmotrope Formen der Bromphenylcyanbrenztraubensäureester 903.
Opolski (S.), Kowalski (Z.) u. Pilewski (J.), Salze und Ester der Nitrophenylacetonitrile 902.
Opolski (S.) u. Zwislocki (T.), Salze der o- und p-Nitrophenylessigester 902.
Oppenheim (H.), Neuartiges, konstantes Mutterkornpräparat 1062.
Oppenheim (K.), siehe: Harries (C. D.).
Oppenheim (M.), Eine durch unreine Vaseline als Salbengrundlage verursachte Hauterkrankung 1060.
Oppenheimer (T.), siehe Mayer (Fritz).
Oppler (B.), Abderhaldens „spezifische" Abwehrfermente 416.
Orange (L.), siehe: Dorée (C.).
Orla-Jensen, Bei der Gerberschen Acidbutyrometrie angewandter Amylalkohol 76.
Ornstein (G.), Sterilisieren von Wasser mittels Chlorgases 362*.
Orth (J.), Alkohol und Tuberkulose 513.
Orton (K. J. P.), u. Mc Kie (P. V.), Analyse von Gemischen von Paracetaldehyd und Acetal 215.
Osann (B.), Wärmehaushalt des Hochofens, die Reduktionsziffer von Eisenerzen und Vorausbest. des Brennstoffverbrauchs 284.
Oseen (C. W.), Extinktion des Lichtes 366. 629. — Kritik der Elektronentheorie der Metalle 447. — Ultrarote Strahlung einer dünnen Metallplatte 447.
O'Shea (L. T.), siehe: Hardwick (F. W.).
Osterwalder (R.), siehe: Fichter (F.).
Ostromysslenski (I.), Umwandlung von Erythren in Cyclobutanderivv. (Bromcyclobutan und Cyclobutanol). Abspaltung verschiedener Radikale in 1,4-Stellung 307. — Analyse, Reinigung und qualitative Rkk. des Isoprens. Struktur des Benzolringes 307. — Rk. der Übertragung der Elemente der Halogenwasserstoffsäure von einem organischen Radikal auf das andere 308. — Essigsäureester des Crotylalkohols 308. — Darst. von mit organischen Farbstoffen gefärbtem, vulkanisiertem Kautschuk 357.
Ostwald (W.), Schutz gegen Acetylenangriff 437. — Kolloidchemie und Metallurgie 853.
Ostwald (W.), Luther (R.) u. Drucker (K.), Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen [294].
Oswald (A.), Wrkg. der Schilddrüse auf den Blutkreislauf 669. — Zur Chemie des Carcinoms 942.
Otagawa (T.), siehe: Haward (W. A.).
Ottesen (A. J. A.), Gefrieren von Nahrungsmitteln 782*.

Ouweleen (J.), Einfluß von Serum auf Phagocytose von Kohle und Amylum 664.
Owens (T.), Thorium 458.

Paal (C.), Küster (C.) u. Roth (C.), Diarylsubstituierte Sorbite u. Dulcite 651.
Paal (C.), Zahn (K.) u. Kinscher (M.), 1,1-Diarylglycerine 648.
Paderi (C.), Verh. der Zuckersäure im Organismus 585.
Padoa (M.) u. Zazzaroni (A.), Temperaturkoeffizienten phototrop. Umwandlungen bei monochromat. Licht 714.
Pal (J.), Wrkg. der Hypophysenextrakte auf die Magensaftausscheidung u. die Drüsensekretion im allgemeinen 669.
Palitzsch (S.), Verwendung der Lsgg. von Borax u. Borsäure bei der colorimetr. Best. der Wasserstoffionenkonzentration des Meerwassers 1067.
Pannwitz (P.), siehe: Beythien (A.).
Pantanelli (E.), Läßt sich die Kräuselkrankheit der Weinreben heilen? 685.
Papaconstantinou (B.), s.: Tsakalotos (D. E.).
Pape, siehe: Cremer (M.).
Paris (G.), Kritische Bestimmung der Stickstoffsubstanzen in den Tabakblättern 1079.
Parisot (J.), siehe: Raymond (V.).
Parow (E.), Handbuch der Kartoffeltrocknerei [966].
Paschen (E.), Bohrs Heliumlinien 872.
Passarge (W.), siehe: Traube (W.).
Patein (G.), Patholog. Flüss. von milchsaftartigem Aussehen u. a. 105.
Patek (J.), Schaffnersche Zinkbestimmungsmethode 844.
Paton (D. N.) u. Findlay (L.), Über Nervenendigungen, Empfangssubstanz u. kontraktile Substanz des Muskels 149.
Patzschke (W.), Widerstandsfähigkeit von Bakterien gegenüber hohen Temperaturen u. das Lobecksche Biorisierverfahren 194.
Paul (J. H.) u. Sharpe (J. S.), Ablagerung von Kalksalzen in der Hülle zehnfüßiger Crustaceen 151.
Paul (L.), Ammoniakseife des Kolophoniums 906.
Paul (T.), Herst. von Kunsthonig mit Citronensaft als Inversionsmittel 195. — Quarzglasapparate für bakteriolog. Arbeiten etc. 627. — Chem. Reaktionsgeschwindigkeit u. Aufbewahrung von Arzneimitteln in „Trockenampullen" 762. — Beziehung zwischen saurem Geschmack u. Wasserstoffionenkonzentration 937.
Paulsen (E.), siehe: Harries (C. D.).
Pawlikowski (R.), Einlagerung verschiedener in einen Reaktionskompressor nacheinander einzuführender Sekundärstoffe in die Einblasedüse 287*.
Pawlow (G.), s.: Doroschewski (A.).
Peace (G.), siehe: Marshall (A.).
Peche (K.), Überführung von Cellulose in einfachere zu Alkohol vergärbare Kohlenhydrate 205*. — Gewinnung von Stärke aus stärkehaltigen Rohstoffen 294*.
Peck (A. B.), siehe: Kraus (E. H.).
Peckham (S. T.), Bleichverfahren 205.
Peczalski (T.), Einfluß der Temp. auf die Struktur der Paraffine 215. — Änderung der spezifischen Wärmen der Gase mit dem Druck 975.
Peffer (E. L.), siehe: Holler (H. D.).
Peglion (V.), Biologie von Exoascus deformans u. über Mittel zur Bekämpfung der Pfirsichlepra 96.
Pekarski (G.), siehe: Rakusin (M.).
Pekelharing (C. A.) u. Schut (W.), Nährwert von gehärteten Fetten 508.
Pellet (H.), Vollständige Zerstörung der Pentosen im Verlaufe der alkoh. Gärung 1122.
Pember (F. R.) u. Hartwell (B. L.), Aktivität u. Ausnutzbarkeit unlöslichen N in Düngemitteln 237.
Penau (H.), Sterilisierung des Wassers im Felde u. a. 674.
Perkin (A. G.), Farbstoffe der Baumwollblüten 148. — Ein bei der Fabrikation des natürlichen Indigos erhaltenes Prod. 268. — siehe: Bleuler (H.).
Perley (G. A.), siehe: James (C.).
Peters (F.), siehe: Friedheim (C.).
Petersen (H.), Befestigung von Bleiwänden 1094*. — Entwicklung der Schwefelsäurefabrikation 1197.
Pfau (A.), siehe: Houben (J.).
Pfeiffer (P.), Krystalle als Molekülverbindungen 838.
Pfeiffer (P.) u. Würgler (J.), Beeinflussung der Löslichkeit von Aminosäuren durch Neutralsalze 1120.
Pfeiffer (T.) u. Simmermacher (W.), Ausnutzung der Phosphorsäure u. des N durch die Pflanzen 421.
Pfeiler (W.) u. Standfuß (R.), Verss. zur Schutzimpfung gegen Schweinepest mit sensibilisiertem Virus 760.
Pfenninger (F.), s.: Staudinger (H.).
Pfitzner (J.), Beiträge zur Lage der chemischen, insbesondere der Farbstoffindustrie in den Vereinigten Staaten von Amerika [626].

Pfretzschner & Co., Verbinden von überlappten Blechen aus Al 208*.
Philip (A.), Hypothese der Zink-Kupferelemente bei Korrosion von Messing 36.
Philip (J. C.) u. Bramley (A.), Wasser u. Cuprithiocyanat 646.
Philipps (T.), siehe: Schoch (E. P.).
Phillips (S. B.), Best. von Fett in Pulvern 242.
Phocas, siehe: Lesné (E.).
Pick (E. P.), siehe: Baehr (G.).
Pick (E. P.) u. Wasicky (R.), Pharmakolog. Analyse des Emetins 832.
Pickering (S. U.), Verbb. des Eisens, Mangans, Bleis etc. 304.
Pictet (A.) u. Lerczynska (I.), Einw. von Aluminiumchlorid auf Petroleum 1202.
Pictet (A.) u. Stehelin (P.), Bldg. von Pyridinbasen durch Kondensation von Ketonen u. Amiden 492.
Pictet (R.), Evolution des procédés concernant la réparation de l'Air atmosphérique en ses éléments l'Oxygène et l'Azote [626].
Pieck (M.), siehe: Rosenheim (A.).
Pierlot, Analyse des Safrans. Wichtigkeit der Best. des Stickstoffs als Mittel zum Nachw. der Verfälschung 847.
Pietzsch (A.) & Co., siehe: Elektrische Werke München Dr. Adolf Pietzsch & Co.
Pigorini (L.), Physiolog. Wrkg. von Amidosäuren, die den Larven von Bombyx mori gereicht werden 503.
Pilewski (J.), siehe: Opolski (S.).
Pincas (H.), siehe: Sommer (F.).
Pincus (F.), Zwei Fälle schwerer Sehstörung nach innerlichem Optochingebrauch 512.
Pinkuss (A.), Sterilin als Gummiersatz 513. — Konservative Behandlung der Uterusblutungen u. Myome mit Mesothorium-Radium 946.
Pinnow (J.), Systemat. Extraktionen mit Äther aus wss. Lsg. 954.
Pinsker (J.), siehe: Rosenheim (A.).
Pintsch (J.) Akt.-Ges., siehe: Wedekind (E.).
Piorkowski, Ausnutzung der Algen u. Flechten als Hilfs- u. Ersatzmittel für pharmazeut. Zwecke 158.
Piot-Bey, Immunisierung des ägyptischen Viehs gegen die Rinderpest nach dem gleichzeitigen Verf. mit Serum u. virulentem Blut 196.
Piotrowski (A.), Hydantoine als Hypnotica 1182.
Pisany (F.), Best. des Fluors 425.
Pissarshewski (L.) u. Awerkiew (N.), Katalyt. Abscheidung von festem Jod aus Lsgg. 301.
Pissarshewski (L.), Tjelny (S.) u. Awerkiew, Elektrolyt. Darst. von festem Jod aus Lsgg. 301.
Plaisance (G. P.) u. Moses (D. V.), Behelf zur Regulierung der Pumpe beim Evakuieren eines Ofens 535.
Planck (M.), Absolute Entropie einatomiger Körper 370.
Plange (W.), Schutzimpfung gegen Cholera 104.
Platau (L.), Trypanocide Substanz des menschlichen Serums bei Gesunden und Leberkranken 505.
Platt (F. H.), Klebstoffabrik, Kleben mittels Leimlösungen 862*.
Plimmer (R. H. A.), Best. von Arginin durch Zers. mit Alkali 1193.
Plonskier (J. J.), Vakuumdestillation 784.
Pockels (A.), Zeitliche Veränderung der Oberflächenspannung 864.
Podszus (E.), Gasdichtes Einschmelzen von Drähten aus Mo etc, in Quarzglas 623*. — Dünnwandige Gegenstände aus nicht tonhaltigen Stoffen, wie feuerfesten Oxyden 965*. — s.: Ehrich & Graetz.
Pöhlmann (C.), Menthol-Eucalyptolinjektionen bei Lungentuberkulose 1060.
Pötter (E.) u. Dressel, Modifikation zu den Färbungsmethoden von Gliastrukturen 424.
Pogány (B.), Dispersion und Absorption von dünnen Metallschichten 370.
Pohl (E.), Verdichtung und Entwässerung der Kokskohle vor dem Verkokungsprozeß 113*. — Sintermagnesit und Sinterdolomit 210*.
Pollack (L.), Narkophin als Ersatz für Morphium 762.
Pollak (F.), Typhusfall mit ausschließlicher Paratyphus B-Agglutination 943.
Pollitzer (R.), siehe: Montuori (A.).
Pomeranz (H.), Eisen als Reduktionsmittel 457.
Pontio, Identifizierung der Gewebe. Darst. der Fasern und ihre anatom. Unters. 164.
Ponzio (G.), Azohydroxamsäuren 647.
Pooth (P.), Farbenreaktionen aromatischer Aldehyde 522. — Gerberei 857.
Popesco (A.), Nachweis der Eisenoxydulsalze in den Körperflüssigkeiten mit Hilfe des Phosphorwolframsäurereagenses 427. — Entfärbung von Alkohol, welcher durch Lagern in eisernen Gefäßen eisenhaltig geworden ist 611.
Popoff (M.) u. Konsuloff (S.), Serolog. Differenzierung von pflanzlichen Ölen 773.

Popp (M.), Schröders Phosphatkali 767.
Porcher (C.), Chem. Analyse der Milch 835.
Porges (P.), Neumann (R.) u. Steinschneider (L.), Vorrichtung zur Dest. von Petroleum-, Teerölen u. dgl. unter hohem Vakuum 708*.
Posen (I.), siehe: Lorenz (R.).
Posner (C.), Perkaglycerin in der Urologie 106. — Oberflächenspannung des Harns und ihre klinische Bedeutung 608.
Posternak (S.), T,7,8- und T,5,6-Isomeren der Stearolsäure 558.
Postolka (A.), Pilzwachstum in Hühnereiern 755.
Potměšil (R.), siehe: Votoček (E.).
Potter (R. S.) u. Snyder (R. S.), Löslicher Nichtproteinstickstoff des Bodens 237.
Potvliet (M.), Rübenzuckerindustrie 356.
Poulsson (E.), Eigentümliche Anwendung von Curare 407. — Unterss. über Caltha palustris 826.
Powell (A. R.), s.: Schoeller (W. R.).
Powis (F.), Koagulation des kolloidalen Arsentrisulfids durch Elektrolyte u. a. 1109.
Prandtl (W.), Oxydation von Manganosalz zu Manganisalz durch salpetrige Säure 374.
Prášek (E.), siehe: Landsteiner (K.).
Precht (H.), Ammoniumchloridhaltige Düngemittel, bezw. reines Ammoniumchlorid 42*. — Herst. von Ammoniumsulfat mittels Magnesiumsulfats und Ammoniaks 81*. — Abwässer aus der Kaliindustrie 609. — Ammoniummagnesiumsulfat 862*. — Verwendung des Kieserits und Gipses zur Darst. von Schwefelsäure 1082.
Prescher (J.), Aus der Praxis des staatlichen chem. Untersuchungsamtes Cleve. Unters. von Kakao u. Kakaobutter 1058.
Přibram (E.), siehe: Halle (W.).
Prideaux (E. B. R.), Verwendung von teilweise neutralisierten Säuregemischen zur Wasserstoffioneneinstellung 711. — Darst. von Äthylendibromid 1113.
Priestley (J. G.), Regelung der Ausscheidung von Wasser durch die Nieren 667. — siehe: Haldane (J. S.).
Pring (J. N.), siehe: Newbery (E.).
Pringle (H.), siehe: Tait (J.).
Prins (H. J.), Massenwirkungsgesetz als besonderer Fall des allgemeinen Reaktionsgesetzes 365.
Prinsen-Geerligs (H. C.), Practical White Sugar Manufacture, or the Manufacture of Plantation White Sugar directly from the Sugar Cane [442].
Priore (G. Lo), siehe: Lo Priore (G.).
Pritchard (F. P.), siehe: Reeve (C. S.).
Pritzker (J.), Biorisierte Milch 274. — Rasches Verfahren zur Best. des Sulfatgehaltes im Wein 520.
Procter (H. R.) u. Burton (D.), Schwellen gelatinöser Gewebe 287. 965.
Procter (H. R.) u. Wilson (J. A.), Säure-Gelatinegleichgewicht 401.
Prött (C. H.), Calorimeter zur Best. der Wärmemengen in der Luft 781*.
Prud'homme (M.), Folgerungen aus dem Eötvös-Ramsayschen Gesetz 971.
Przibram (K.), siehe: Mayer (Stefan).
Pugliese (A.), Rebschößlinge als sekundäres Futtermittel 107.
Pukall (W.), Wasserglas, Alkalisilicate und Kolloide 722.
Punnett (P. W.), siehe: Sherman (H. C.).
Purves (G. T.), Gewinnung von Teer aus Heizgas 1091.
Pusch (L.), Zeitreaktion bei der Neutralisation der CO_2 und die wahre Dissoziationskonstante der CO_2 562. 563.
Puxeddu (E.), Reduktion von Mono- und Disazoverbb. der Phenole und der aromat. Oxyaldehyde durch Phenylhydrazin 470.
Puxeddu (E.) u. Marica (E.), Konstitution und die stereochem. Isomerien der Polymeren von Phenolen mit Propenylrest. 1146.
Puxeddu (E.) u. Scaffidi (L.), Polymere des Anethols und des Isosafrols 1146.
Pyman (F. L.), Derivv. des Glyoxalin-4(5)-formaldehyds und der Glyoxalin-4(5)-carbonsäure. Synthese des Histidins 265.

Qua (N. C.) u. Mc Laren (D. F.), Einw. von alkoh. Kalilauge auf Oxalsäureester 1120.
Quagliariello (G.), Unterss. über die chem. Rk. der Galle 149.
Quagliariello (G.) u. Becchini (G.), Änderung des Brechungsindex von Blutserum im Verlaufe der Dialyse 97. 269.
Quagliariello (G.) u. Craifaleanu (A.), Unterss. über die chem. Zus. der Darmschleimhaut 150.
Quagliariello (G.) u. Ventura (C.), Schnelligkeit der Zers. von Lactose durch „bulgarisches Ferment" 562.
Quartaroli (A.), Paramagnetismus u. chem. Dissymmetrie 368. — Magnet. Suszeptibilität der Salze in organ. Lösungsmitteln 629.
Quinaux (H.), siehe: Cosmo (J. de).

Raay (O. van), Deckschicht aus schwer schmelzbarer Masse für Metallbäder 43*.

Rabow (S.), Verwertung des Maikäfers zur Fettgewinnung 285.
Radlberger (L.), Rübenzuckerindustrie 284.
Rae (W. N.), Schwarzwerden des gelben P 786.
Raebiger (H.), Präcipitinogendiagnose des Rotlaufs von W. Pfeiler u. E. Roepke 607.
Raestrup (G.), Optochinbehandlung der Lungenentzündung 592.
Ragazzi (C.), Adrenalingehalt der Suprarenalkapseln bei der Bubonenpest 156.
Rahn (O.), Vererbung u. Grenzen der Körpergröße u. der Lebensdauer 67.
Raikow (P. N.), Unterss. chemischer Prozesse bei der techn. Reduktion aromat. Nitroverbb. zu Aminoverbb. 315. 380. — Nachw. des Ca in Ggw. von Sr u. Ba 844.
Rainer (J.), siehe: Fränkel (S.).
Rakshit (J. N.), Zerss. des Natriumdiacetamids u. Kaliumacetamids 249.
Rakusin (M.), Optische u. andere Eigenschaften der Eiweißkörper 230.
Rakusin (M.) u. Braudo (E.), Drehungsvermögen u. Adsorption von α- u. β-Glutin 230. — Zus. u. Eigenschaften der „Nutrose" 330.
Rakusin (M.), Braudo (E.) u. Pekarski (G.), Empfindlichkeitsgrenzen der Farbenreaktionen auf Eiweißstoffe u. peptonisierende Fermente 428.
Rakusin (M.) u. Flier (G.), Adsorption von Caseinlösungen durch Tonerde 230. — Gynocardöl u. Chaulmoograöl u. über Gynocardsäure u. Chaulmoograsäure 331.
Ramann (E.), Mineralstoffaufnahme der Pflanzen aus dem Boden 420.
Ramann (E.), März (S.), Biesenberger (K.) u. Spengel (A.), Austausch der Alkalien u. des Ammons von wasserhaltigen Tonerdealkalisilicaten 373.
Ramsay (W.), Hypothese des Molekülaufbaus im dreidimensionalen Raum 536.
Randall (E.), siehe: Knapman (F. G. W.).
Randall (M.), Extrapolation von Leitfähigkeitswerten 539.
Rankin (G. A.), Portlandzement 960.
Rankin (G. A.) u. Mervin (H. E.), Ternäres System CaO-Al_2O_3-MgO 983.
Rapin (A.), Kohle als Fehlerquelle beim chem. Nachw. von Blut in Stühlen 78.
Rapp, Pharmazeutische Vierteljahrsrundschau 28. — Prüfung u. Unters. von Bolus (Argilla) alba 349. — Gehärtete Öle als Kakaoölersatz 1084.
Raschig (F.), Zylindr. Füllkörper für Absorptions- u. Reaktionstürme 205*.
Rasorenow (B.), s.: Tschitschibabin (A.).
Rassiga, Behandlung von Narben u. deren Folgezuständen mit Cholinchlorid 592.
Rassow (B.), Döhle (W.) u. Reim (E.), Derivv. des Benzothiazols u. seiner Homologen 394.
Rattner (R.), Fall von Bromoformvergiftung 511.
Rauch (H.), Entpichen von Fässern mittels eines Luft-Gasgemisches 616*.
Raveau (C.), Vollständiger Ausdruck für die reversible Lösungswärme in einem flüchtigen Lösungsmittel 213.
Ravenna (C.), Ernährung grüner Pflanzen mittels organischer Verbb. 744. — siehe: Ciamician (G.).
Rawdon (H. S.), Mikrostrukturelle Änderungen beim Glühen von Bronze 204.
Rây (P. C.), Mercurimercaptidnitrite u. ihre Rk. mit Alkyljodiden. Verbb. der Disulfoniumreihe 122.
Rây (P. C.) u. De (R.), Molekularvolumina der Hyponitrite der Alkali- u. Erdalkalimetalle 169.
Rây (P. C.) u. Dey (M. L.), Rk. zwischen Jod u. Thioacetamid in wss. u. alkoh. Lsg. 996.
Rayleigh (L.), Entladung von Gasen unter hohen Drucken 868.
Raymond (V.) u. Parisot (J.), Biologie, Vorbeugung u. Behandlung der als Fußfrost bezeichneten Erkrankung 416.
Redgrove (H. S.), Thermodynam. Einwendungen gegen die mechan. Theorie des Lebens 747.
Redlich (A.), Anwärmen u. Verdampfen von Flüss. in durch Fliehkraft bewirkten dünnen Schichten 706*.
Reed (J. C.), siehe: Holland (E. B.).
Reeve (C. S.) u. Pritchard (F. P.), Durchdringungsnadel zur Verwendung bei der Prüfung bituminöser Stoffe 112.
Reeves (G.), Gewinnung der Pflanzenglobuline 1167.
Regnier (A.), Einfluß diätetischer Maßnahmen auf osmot. Gleichgewicht des Blutes beim normalen Menschen 666.
Reich (F.), Kremulsion R, Kresolseifenlösung technisch u. Kresolseifenlösung T extra 507.
Reich (S.), Oxydation des 6-Nitro-2-benzalaminobenzylanilins 738.
Reich (S.) u. Chaskelis (P.), Zur Kenntnis der Perkinschen Rk. Darst. substituierter Zimtsäuren 905.
Reich (S.) u. Ghazarian (M.), Derivat des 2,6-Dinitrobenzylanilins 737.
Reich (S.) u. Xienzopolska (M.), m-Azoxyphenylpropiolsäure 321.
Reichard (A.), Adsorptionserscheinungen

bei Kalkfällung aus einem Carbonatwasser 631.
Reiche (F.), Theorie der Dispersion in Gasen u. Dämpfen 300.
Reichmann, Zytologische Veränderungen des Blutes bei Typhusgeimpften; Typhusimpfkrankheit 72.
Reidemeister (W.), Erzeugung erhöhten Glanzes auf Naturseide im Strang u. in Geweben 1092*.
Reilly (J.), siehe: Morgan (G. T.).
Reim (E.), siehe: Rassow (B.).
Reiner (W.), Lederbitumen 625*. 710*. — Straßenbelag aus Ton u. Bitumen, der auch ohne Unterbettung verwendbar ist 710*. 1204*.
Reinhardt (A.), Latenz von Bakterien bei Kriegsverwundungen 751.
Reinhardt (A.) u. Oeller (H.), Hamsterkomplement an Stelle von Meerschweinchenkomplement bei der Wassermannschen Luesrk. 926.
Reinhold (O.), Festigkeitseigenschaften des Flußeisens bei verschiedenen Tempp. 611.
Reiniger, Gebbert & Schall, Akt.-Ges., Best. der Intensität von Röntgenstrahlen 291*.
Reisenegger (H.), Technik u. Unterricht 852.
Reiss, Erfahrungen mit Granugenol 73.
Reiter (C.), Herst. eines nahezu alkoholfreien Bieres 1091*.
Remy (T.), Neuer kalihaltiger Phosphorsäuredünger 765.
Renck (H.), siehe: Ritschard (A.).
Retschinsky (T.), Elektromagnet. Analyse der Kanalstrahlen 370. — Geschwindigkeiten der Kanalstrahlenteilchen 448.
Reubold (K.), siehe: Meer (G. ter).
Reuß (A.), Spaltenbildung bei Stärkekörnern 961.
Reuter (F.), Vergiftung mit Dinitrobenzol 679.
Reutter (L.), Quecksilbersalicylat u. -methylsalicylat 12. — Zwei Harzmassen der Inkas zum Einbalsamieren ihrer Toten 80. 357. — Bernsteine der Pfahlbauten 165. — Analyse einer römischen Pomade 165.
Reverdin (F.) u. Lokietek (J.), m-Phenetidin u. Derivv. 647.
Rheden (J.), Einfluß der Vorbelichtung auf die Wiedergabe schwacher Lichteindrücke auf der photographischen Platte 869.
Rheinhold & Co., Vereinigte Norddeutsche u. Dessauer Kieselgur-Gesellschaft, Herst. von Korkformstücken aus Korkklein unter Verwendung von Hitze 708*.
Rho (F.), Unzuträglichkeiten, welche sich aus der Verwendung von Jodtinktur in Kriegszeiten ergeben 236.
Richards (P. A. E.), Über altes russisches Eichenholz 435.
Richards (T. W.), Fassung der Phasenlehre 628.
Richards (T. W.) u. Harris (G. W.), Schwimmendes Gleichgewicht 628.
Richards (T. W.) u. Shipley (J. W.), Kompressibilität gewisser typischer KW-stoffe, Alkohole und Ketone 643.
Richards (T. W.) u. Wadsworth (C.), Dichte des Radiobleis aus reinem norwegischen Cleveit 986.
Richardsen (A.), Hofmann (K.) u. Ab (L.), Fütterungsverss. in der akademischen Gutswirtschaft Dikopshof 517.
Richardson (H. B.), siehe: Asher (L.).
Richardson (O. W.) u. Sheard (C.), Änderung der durch Emission von positiven Ionen aus heißem Platin erzeugten Ströme mit der angelegten Potentialdifferenz 642.
Richardson (S. S.), Magnet. Rotationsdispersion in ihrer Beziehung zur Elektronentheorie 368.
Richarz (F.), Stabilität zweiatomiger Molekeln, ihre Dissoziationswärme u. deren Beziehung zur elektrochem. Theorie 299.
Richet (C.), Über indirekte Anaphylaxie 341.
Richter (M. M.), Existenz des Trischwefelchlorids, S_3Cl_2 90. — Gemischte Xanthogensäureanhydride 90. — 2,6-Dinitrohydrochinon 224. — Ist Bzl. elektrisch erregbar? 964. — Aromat. Ester der Schwefligsäure 1007.
Rickenbacher (W.), Leitfähigkeitsmessungen in Seifenlamellen 47.
Riedel (J. D.), Derivate des Hexamethylentetramins 40*.
Riedel (R.), Elektrolyt. Abscheidung des Ni aus seinen Chloridlösungen. Über das Blättern des Ni 553.
Riegel (W.), Über Ruhr und ein Verfahren zur Schnellfärbung von Ruhramöben zu diagnostischen Zwecken 1196.
Riemsdyk (M. van), Diphtherie- und Pseudodiphtheriebacillen 672.
Riesser (O.), Tonus und Kreatingehalt der Muskeln in ihren Beziehungen zu Wärmeregulation und zentral-sympathischer Erregung 1039.
Rievel, Ungewöhnliche Beschaffenheit von Schweinefett 835.
Rimini (E.), Umwandlung des Nopinons 905.
Rinkes (I. J.), Quantitative Mikroele-

mentaranalyse organ. Substanzen nach J. V. Dubsky.596.
Rinkes (I. J.) u. Hasselt (J. F. B. van), Zur Kenntnis des Bixins 390.
Rinne (F.), Zur Kenntnis der Krystall-Röntgenogramme. Goniometr. Auswertung der Lauediagramme u. a. 543. — Krystallstereochemie 838.
Ripper (M.) u. Wohack (F.), Mikroanalyse des Weins 696.
Ritschard (A.) u. Renck (H.), Durchsichtiges Lichtpausleinen 709*.
Rittman (W. F.) u. Whitaker (M. C.), Bibliography of the Chemistry of Gas Manufacture [626].
Ritzel (A.), Mischkrystalle von Salmiak und Eisenchlorid 638. — Bildung von Mischkrystallen 639.
Rivera (V.), Faktoren, welche das Legen des Getreides beeinflussen 106.
Rjasanzew (M.), s.: Tschitschibabin (A.).
Rjumschin (P.), s.: Tschitschibabin (A.).
Robert (A.), siehe: Kehrmann (F.).
Robert (A.-E.) u. Sauton (B.), Wismut und Hühnerspirillose 670.
Robertson (P. W.), Gleichzeitige Best. von C und Halogen nach dem Chromsäureverf. 276.
Robertson (T. B.), Das normale Wachstum weißer Mäuse 931. — Einfluß des Vorderlappens der Hypophyse auf das Wachstum der weißen Mäuse 931. — Einfluß des Tethelins, des wachstumbeeinflussenden Prinzips des Vorderlappens der Hypophyse, auf das Wachstum der weißen Maus 931. — Isolierung und Eigenschaften des Tethelins 931.
Robertson (T. B.) u. Ray (L. A.), Über Wachstum 931.
Robinson (W. O.), Best. der Bodenphosphorsäure 160.
Rocha-Lima (H. da), Fleckfieber 945.
Rocques (X.), Best. der äth. Öle in den Likören 851.
Rodella (A.), Bakteriolog. und chem. Unters. von fehlerhaften Emmenthaler Käsen 195.
Röhmann (F.), siehe: Herz (W.).
Röhmann (J.), Physiologisch-chemische Methoden [626].
Röhrig (A.), Zinkfolie als Ersatz der Zinnfolie 356.
Roessingh (W.), Bedrucken von Geweben mit Fließfarben 858*.
Rössler, Kuchenkontrolle 111.
Rogoff (J. M.), siehe: Marine (D.); Stewart (G. N.).
Rohland (P.), Oxydationsbeschleunigung und -verzögerung des Eisens 458.
Rohner & Co., Chemische Fabrik, Salze der Benzylchloridsulfosäuren und ihrer Homologen 359*.
Rolfs (H.), Für Treibriemen geeigneter Lederersatz 1092*.
Rolle (J.), Oxydimetr. Best. der bei der Zuckerunters. mit Fehlingscher Lösung ausgeschiedenen Kupfermenge 693.
Rolly (F.), Entstehung und Bekämpfung von Bacillenträgern 681. 943.
Roman (G. J.) u. Stahl, Schädliche Einw. von Sauerstoff auf Feinsilber 4.
Rona (P.) u. Ylppö (A.), Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Sauerstoffdissoziationskurve des Hämoglobins 815.
Ronnet (L.), Best. des W. in Eingemachtem, Gallerten, Marmeladen 846. — Best. der äth. Öle in den Likören 850. — Best. der äth. Öle in den Vermuthweinen 851.
Rosa (E. B.) u. Vinal (G. W.), Volumeffekt beim Silbervoltameter 1102.
Rose (C. W.), Ruhrkrankheiten und deren Behandlung mit Antidysenterieserum 197.
Rosenbaum (N.), Erfahrungen über Dihydromorphin und Diacetyldihydromorphin 159.
Rosenberg (M.), Hyperkreatinämie der Nephritiker und ihre prognostische Bedeutung 343.
Rosenfeld (G.), Behandlung des Diabetes insipidus mit Hypophysenpräparaten 28. — Diabetes innocuus 942.
Rosenheim (A.), Pieck (M.) u. Pinsker (J.), Konstitution der Polymolybdänate, Polywolframate u. Polyvanadinate 987.
Rosenheim (M. C.), Farbrk. auf Oxycholesterin 1192.
Rosenheim (O.), Konstitution von Phrenosin und Kerasin 1171.
Rosenthal (E.), Klinische Bedeutung des okkulten Blutnachweises im Stuhl 682.
Rosický (v.), Symmetrie des Steinsalzes 1063.
Ross (W.), Ursprung des bei der Hydrolyse von Boletus edulis erhaltenen Glucosamins 1001.
Roth (C.), siehe: Paal (C.).
Roth (R.), Metallische Beimengungen in Nahrungsmitteln 1177.
Rothe (K. C.), Beschleunigung der Berußung langer Kymographionschleifen 783.
Rothea, Vergiftung von Tauben durch Samen der Futterwicken 675.
Rothenbach (F.), Einw. der Essigbakterien auf die Bestandteile des Weines bei der Essiggärung 776.
Rothlin (E.), siehe: Kaufmann (A.).
Rowley (H.), Verwertung von Xanthor-

rhoea und Makrozamia in Westaustralien 529. 963.
Royal Baking Powder Company, Dioxybernsteinsäure 245*. — Glyoxylsäure aus Oxalsäure 245*.
Rózsa (M.), Ausscheidung und Thermometamorphose der Zechsteinsalze Bischofit, Kainit und Astrakanit 841.
Rubies (S. P. de), Ggw. von Ni im gediegenen Platin 460.
Rubner (M.), Resorbierbarkeit der Nährhefe 30. — Über den Spargel 155. — Zus. des Birkenholzes 824. — Resorbierbarkeit des Birkenholzes 824. 826. — Verdaulichkeit des Birkenholzes bei wechselnden Mengen der Zufuhr 825. — Pentosen und Zellhüllen des Brotgetreides 825. — Ausnutzbarkeit der Zellmembranen der Kleie 825. — Kot nach gemischter Kost und sein Gehalt an pflanzlichen Zellmembranen 825. — Unterss. über die Zus. einiger Wurzelgewächse 937. — Zus. einiger Blattgemüse 938. — Zus. einiger Obstarten 939. — Verdaulichkeit der Zellmembranen des Spinats 939. — Verdaulichkeit der Zellmembranen der gelben Rüben 939. — Verdaulichkeit der Haselnußkerne 940. — Verdaulichkeit der Haselnußschalen 940. — Zus. der Steinpilze und ihre Verdaulichkeit 940.
Rubricius (H.), Wiedergewinnung der Molybdänsäure aus molybdänhaltigen Filtraten 772.
Ruder (W. E.), Sprödigkeit ausgeglühten Kupfers 1083.
Rudolph (W.), Zur Kenntnis des Cantharidins 923.
Rüdiger (M.), Zementartiger Baustoff, der gegen Wasser beständig und schwimmfähig ist und durch Eiseneinlagen bewehrt werden kann 44*.
Rüdisüle (A.), Nachweis, Bestimmung und Trennung der Chemischen Elemente. Bd. IV: Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium, Beryllium, Eisen, Titan, Silicium [626].
Rühl (F.), Reaktol 515.
Rühle (J.), Nahrungsmittelchemie 1915 25. — Liebesgaben im Handel mit Nahrungs- und Genußmitteln 1177.
Rüst (E.), Diffusion von Metallen in festem Zustand 46.
Ruff (O.) u. Jellinek (E.), Arbeiten im Gebiet hoher Tempp.: Aluminium und Kohlenstoff 1110.
Ruff (O.) u. Lauschke (G.), Herst. von Zirkongefäßen 968.
Ruge, siehe: Zucker.
Ruggli (P.), Konstitution des Cyclosuccinyldiaminotolans 800.
Runge (C.), Dimensionen physikalische Größen 365.
Runge (H.), Zerlegung von Luft in O und N mittels Verflüssigung und Rektifikation 781*.
Rupe (H.) u. Müller (F.), Chem. und metallograph. Unters. prähistorischer Eisenfunde 950.
Rupp (E.), Best. von Braunstein 161.
Russ (V. K.), Toxine und Antitoxine der pyogenen Staphylokokken 672.
Russel (J. C.), siehe: Alway (F. J.).
Ruttgers (P.), Wirkung von Giften, insbesondere von Narkotica, auf die erregenden und hemmenden Mechanismen des Herzens, und über die Funktion der Scheidewandnerven 1043.
Ruyven (B. H. van), s.: Dorssen (S. van).
Rzehak (A.), Mineralogie Mährens 1065.

Saalfeld (E.), Glycerinersatz 159.
Sabato (V.), Einspritzung von $HgCl_2$ in das Rückgrat u. die Behandlung diplokokker Meningitis 758.
Sacher (J. F.), Seife als Indicator bei maßanalytischen Bestst. 279. — Opt. Eigentümlichkeit von mit Erdöldestillaten versetztem Leinöl etc. 703.
Sachnowski (A.), „Fäulnistiter" als Indicator der Verunreinigung u. Infektion der Wässer 842.
Sachs (H.), Ausflockung von Mastix durch Liquor cerebrospinalis 185. — siehe: Kudicke (R.).
Sachs (O.), Wrkg. des Urotropins auf die Gewebsprodd. der Syphilis 592.
Sachs (T.), Lotional, eine fettlose Salbe 1062.
Sachse (C. E.), Künstlicher Ocker aus Eisenbeizlaugen u. Ton 1097*.
Sackheim (M.), Chemie des Kautschuks u. der Guttapercha 1201.
Sadtler (S. S.), Kitte u. Zemente 1198.
Sahlstedt (A. V.), Schleimsubstanz des Pferdeharns 185.
Saillard (E.), Dest. von Mostäpfeln in der Rübendest. 79. — Zuckerrübe während des Wachstums. Einfluß von Temp., Sonne u. Regen, gebildete Saccharose, reduzierender Zucker 499.
Saizew (M.), Allyl-3-menthanol, Allyl-3-menthen-3 u. Allyl-3-methyl-1-cyclohexen-3 387.
Salkind (J.), Wasserstoffanlagerung an Acetylenderivv. Hydrogenisation eines Alkohols der Acetylenreihe 384.
Salkowski (E.), Verwendung des Blutes der Schlachttiere als Nahrungsmittel 70. — Verhalten einiger Metalle zu wasserstoffsuperoxydhaltigen Säuren 374. —

Isäthionsäurederivv. 790. — Ausscheidungsform der arsenigen Säure u. Arsensäure 834. — Ausscheidung von palmitinsaurem Kalk aus Rindergalle 928. — Zerstörung der organ. Substanz des Harns durch H_2O_2 u. Best. des Neutralschwefels 958.
alkowski (H.), siehe: Knake (B.).
alomon, Wassergewinnung u. Wasserverwendung im Felde 689.
alomon (W.), Definitionen von Grauwacke, Arkose u. Ton 1065.
alus (G.), Blutkohle als Entkeimungsmittel für kleine Trinkwassermengen; Verss. zur bakteriolog. Wasserunters. 674.
alway (A. H.), Bldg. von Acrolein bei der Oxydation von Leinsamenöl u. Linolensäure 123.
alzwerk Heilbronn A.-G. u. Brandenburg (P.), Sulfate u. Salzsäure 1094*.
ammartino (U.), Einw. der Zucker auf das Gerinnungsvermögen des Blutes 499.
ammet (O.), Acetonnachw. im Harn 33.
ander (A.), Titrimetr. Best. von Thiosulfat auch bei Ggw. von Sulfit 425. — siehe: Seel (E.).
andez (M.), siehe: Kehrmann (F.).
anna (A.), Chem. Vergleich der beiden fermentierten Milchprodd. „Laben raieb" aus Ägypten u. „Miciuratu" aus Sardinien 101.
arasin (E.) u. Tommasina (T.), Studium des Voltaeffekts mit Hilfe der induzierten Radioaktivität 47. — Feststellung eines dritten Voltaeffekts u. Bestätigung der dafür gegebenen Erklärung 538.
artory (A.), Unters. einer neuen pathogenen Oospora, der Oospora bronchialis 195.
artory (A.) u. Lasseur (P.), Neue pathogene Hefe: Saccharomyces Le Monnieri 585.
astry (S. G.), Additionsverbb. des s-Trinitrobenzols mit heterocycl. Verbb., die Stickstoff im Ring enthalten 219. — Eigenschaften gewisser chlorierter Kohlenwasserstoffe 306. — Entzündung von Gemischen von CH_4 u. Luft u. von H u. Luft mittels des elektrischen Funkens 555.
astry (S. G.) u. Ghosh (B. N.), Synthese von Ketoindenopyranolen 146.
atta (C. C.), siehe: Lepetit (R.).
auer (F. G.), Eierersatz u. Eiweißnahrung 154.
auton (B.), siehe: Robert (A.-E.).
avelsberg (M.), Laurents Benzimid 383.
Saxl (P.), Behandlung von Typhus mit Milchinjektionen 680.
Sayre (R.), siehe: Hudson (C. S.).
Scaffidi (L.), siehe: Puxeddu (E.).
Scaffidi (V.), Proteolyt. Wrkg. von Rattenblutserum auf Mäusecarcinom 104.
Scagliarini (G.) u. Ceroni (G. B. B.), Katalyt. Wrkg. des Palladiums bei Oxydationsrkk. 642.
Scatchard (G.), siehe: Bogert (M. T.).
Schaal (J.), Fabrikation mit Tonerde oder Talkum stark vermehrter pilierter Seifen 613.
Schaarschmidt (A.), Darst. von 3,4-Benzofluorenon u. Fähigkeit zur Bldg. einer metastabilen Form 323.
Schaarschmidt (A.), Constandachi (A.) u. Thiele (M.), Benzoylenanthranil u. Bisanthranile, sowie Anthrachinonazide 486.
Schaarschmidt (A.) u. Irineu (N.), Ursachen der abweichenden Färbung von Derivv. des Allochrysoketons 324.
Schad (H.) u. Bornemann (K.), Zur Kenntnis des Kupfersteins 422.
Schaefer, Biologie der Kleiderlaus 1182.
Schaefer (C.) u. Kohn (H.), Träge Masse schnell bewegter Elektronen 299.
Schaefer (C.) u. Schubert (M.), Kurzwellige ultrarote Eigenfrequenzen der Sulfate u. Carbonate 452. — Optisches Verhalten des Krystallwassers 453.
Schäfer (F.), Heizungsproblem nach dem Kriege 1203.
Schaefer (K.) u. Niggemann (H.), Optische Unterss. über die Konstitution der Salpetersäure 979.
Schaeffer (H.), Abtötung von Diphtheriebacillen durch Optochin u. Eucupin 753.
Schaeffer (J. A.), Analyse von Rotbleierz u. Orangebleierz 240.
Schaffer (F.) u. Gury (E.), Nachw. von Eiern in den Teigwaren 431.
Schall (M.), Chem. Reinigung von Textilstoffen 615.
Schaller (W. T.), siehe: Hess (F. L.).
Schanz (F.), Lichtreaktion der Eiweißkörper 670.
Scharwin (W.), Bondarewski (P.) u. Januschewski (W.), Chinondiacridon 16.
Schelenz (H.), Terpentinöl- u. Harzgewinnung in Polen 704.
Schenitzky (C.), Ammoniakbest. des menschlichen Harns 843.
Schenk (D.), Äther pro narcosi 345. — Best. der flüchtigen Säure des Weines im alkoh. Destillat 431. — Anwendbarkeit des serolog. Verf. bei der Prüfung pharmazeut. Eiweißpräparate 851.

Scheringa (K.), Bleichen von Mehl mit Stickstoffdioxyd 675.
Scherpenberg (A. L. van), Grains cartiers: Fruchtkerne von Pseudophoenix vinifera Beccari 663.
Scherrer (J. A.), s.: Hillebrand (W. F.).
Scherrer (P.), Das ideale Gas als bedingt period. System im Sinne der Quantentheorie 1103. — siehe: Debye (P.).
Schibsted (H.), siehe: Hofmann (K. A.).
Schidlof (A.) u. Targonski (A.), Brownsche Bewegung von Öl-, Zinn- und Cadmiumteilchen in verschiedenen Gasen u. bei verschiedenen Drucken 368. — Brownsche Bewegung elektrisch geladener Teilchen in Gasen 632.
Schiemann (O.), Schwierigkeiten bei der serolog. Diagnose der Shiga-Kruse-Ruhr und über Modifikationen der Technik der Agglutination 852.
Schiemenz (P.), siehe: Thiesing (A.).
Schikorra (G.), siehe: Fendler (G.).
Schill (E.), siehe: Maag (G. C.).
Schilling (V.), Zur Biologie der Kleiderlaus 590.
Schimank (H.), Anwendbarkeit der Daniel-Berthelotschen Zustandsgleichung auf das Verhalten von Dämpfen 868.
Schimansky (E.), Trocknen feuchter Brennstoffe unter Zusetzung von gebranntem Kalk 113*.
Schimmel & Co., Ätherische Öle 1015.
Schimpke (P.), Neuere Schweißverfahren 611.
Schimrigk (F.), Entgasen und Absenken von Schwimmschichten in Absitz- und Faulbecken 710*.
Schleich (K.), siehe: Diels (O.).
Schlenk (W.), Organische Metallverbb. 114*. — Adolf von Baeyers Stellung zum Problem der bas. Natur des Kohlenstoffs 128.
Schlenzka, Erfahrungen mit dem Wundöl Granugenol (Knoll) 758.
Schlesinger (N.), Heptamethylen-bis-(α-iminosäuren) und über die Stereoisomerie ihrer Kupfersalze 314.
Schlomer (G.), Opiumpräparat „Holopon" in der Neurologie und Psychiatrie 592.
Schlüter (T.), Chlorcalcium enthaltende Backmehle 244*.
Schmid (Gebrüder), Fixieren von Eisenbeizen auf Gespinstfasern und Erzeugnissen daraus 1092*. — Beschweren von Seide 1204*.
Schmid (J.), siehe: Heiduschka (A.).
Schmidt (C. L. A.), Großer Fettextraktionsapp. 364.
Schmidt (Hans), Enesol 74.
Schmidt (H. E.), Bedeutung der Wassermannschen Rk. 105. 761.
Schmidt (Johs.), Aroma des Hopfens 66; — Lupulingehalt bei Kreuzung vo Hopfenpflanzen. Unterss. über Hopfe 742. — siehe: Larsen (S. H.).
Schmidt (R.), siehe: Appelius (W.).
Schmitt (G.), siehe: Hofmann (K. A.
Schmitz (K. E. F.), Leistungsfähigkeit de bakteriolog. Typhusdiagnose 944.
Schmitz (P. M. E.), Geschichte der Her stellung von Mineralschmierölen 777.
Schnabel (A.), Komplementablenkungs reaktion bei gegen Typhus Geimpfte 582.
Schneehagen (W.), siehe: Tillmans (J.)
Schneider (W.), siehe: Fischer (Franz)
Schneider (W.) u. Sepp (J.), Äthylthio glucosid 735.
Schneider (Wilhelm), Einw. von HCl au Traubenzucker 560.
Schneidt (W.), Desinfektionsapp. für de Eisenbahnbetrieb etc. 167.
Schnitzler (J.), Mischvorrichtung für di Kühlflüssigkeit bei der Chlorkalium gewinnung 114*.
Schoch (E. P.), Brown (D. J.) u. Phi lipps (T.), Elektroanalyt. Best. und Trennung der Metalle der Kupfer-Zinn gruppe 1073.
Schoch (E. P.) u. Crawford (F. M.) Elektroanalyse des Silbers mit Lsgg. vo Silberchlorid in Ammoniak 1072.
Schoeller (W.), siehe: Schrauth (W.).
Schoeller (W. R.) u. Powell (A. R.), Alkalimetr. Best. gewisser zweiwertige Metalle in Form tertiärer Phosphate. Best. von Co und Ni 240.
Schön & Co., siehe: Harburger chemische Werke Schön & Co.
Schönfeld (F.) u. Krumhaar (H.), Monohexosen bei der Gärung 434. — Zucker in den gesüßten Bieren 612.
Schönfeld (H.), Ölhärtung in Ggw. von Nickelborat 285.
Scholes (S. R.), Industrie amerikan. gepreßter u. geblasener Tafelglaswaren 356.
Schollenberger (C. J.), s.: Ames (J. W.).
Scholler (F.), Nachw. von Wasser in Fleischwaren 773.
Scholta (K.), siehe: Klostermann (M.).
Scholtz (A.), Beseitigung lästiger Dämpfe 623*.
Scholz (V.), Rückgewinnung von Fettsäuren aus gebrauchtem Seifenwasser 777.
Schoorl (N.), siehe: Milius (H. C.).
Schorger (A. W.), Industrie der Raval Stores 1085.
Schott (F.), Gewinnung der in den Abgasen von Brennöfen für Portlandzement enthaltenen Salze 966*.
Schram (P.), Leeuwen (W. S. van) u.

Made (M. van der), Wirkung von Äther auf Säugetierherz und Kreislauf 670.
Ɔhramm (E.), siehe: Cain (J. R.).
Ɔhrauth (W.), Zweckmäßige Verwertung des Rohwollfettes in der Seifenindustrie 528. — Beziehungen zwischen chem. Konstitution u. Desinfektionswrkg. 588.
Ɔhrauth (W.) u. Schoeller (W.), Desinfektionskraft komplexer organ. Quecksilberverbb. Mercurierte Phenole 1054.
Ɔhreinemakers (F. A. H.), In-, mono- und divariante Gleichgewichte 444.
Ɔhröder (D. P.), Konservieren und Wasserdichtmachen von Holz 1098*.
Ɔhröder (P.), Behandlung von Braunkohle 1204*.
Ɔhrumpf (P.), Wiederholte Transfusion kleiner Mengen citrierten Blutes 73.
Ɔhryver (S. B.), Über die Erscheinungen der Flockungsbildungen. Über das Cholatgel 95.
Ɔhubert (A.), siehe: Seel (E.).
Ɔhubert (M.), siehe: Schaefer (C.).
Ɔhuckert & Co., siehe: Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co.
Ɔhürmann (G.), siehe: Zincke (T.).
Ɔhürmann (W.), Thermopräcipitinrk. als Diagnosticum bei Gonorrhoe 761.
Ɔhüssler (H.), siehe: Töpfer (H.).
Ɔhultz (W.) u. Charlton (W.), Erythrocytenresistenzbest. gegenüber anisotonischer Kochsalzlösung 73.
Ɔhultze (Ernst), siehe: Dimroth (O.).
Ɔhultze (Karl), siehe: Ehrenberg (P.).
Ɔhulz (E. H.), Wege zur Veredelung des Zinks 434.
Ɔhulz (F.), siehe: Gutbier (A.).
Ɔhulz (Hugo), Einfluß des Alkohols auf das Farbensehen 152.
Ɔhulze (A.), siehe: Thiesing (H.).
Ɔhulze (Armin), Colorimetr. Best. des Acetylens 845.
Ɔhulze (B.), Best. des Kalis in Kalisalzen nach der Überchlorsäuremethode 522.
Ɔhulze (O.), Gewinnung von sauerstoffreichem Wasser für Mälzereizwecke 244*.
Ɔhulze (Walther), Verwendbarkeit des Chloräthylrausches im Felde 513.
Ɔhumann, siehe: Dinkler.
Ɔhumann (R.), siehe: Flamm (L.).
Ɔhumann-Kriesel, App. zur Schnellbest. von Kali in Salzen 535.
Ɔhumm (O.), Hämatin als pathologischer Bestandteil des Blutes 941.
Ɔhuppli (O.), siehe: Baragiola (W. I.).
Ɔhuscha (A. T.), Einw. von Petroläther auf Typhus-, Paratyphus- und Colibakterien 936.
Ɔhut (W.), siehe: Pekelharing (C. A.).
Schwalbe (C. G.), Vernichtung von Wertpapieren 534*.
Schwarz (R.), Ammoniumsilicat 980.
Schwicker (A.), Diphenylaminschwefelsäure 771.
Scofield (C. S.), s.: Headley (F. B.).
Scott (E. K.), Gewinnung von Nitraten aus der Atmosphäre 355.
Scott (F. H.), Mechanismus der Flüssigkeitsaufnahme aus Gewebsräumen 151.
Scott (H.), siehe: Burgess (G. K.).
Scurti (F.) u. Tacchini (F.), Zus. von piemontesischem Wermut 675. — siehe: Baragiola (W. I.).
Scurti (F.) u. Tommasi (G.), Suberogensäuren 1117.
Seel (E.), Die durch den Krieg hervorgerufenen Veränderungen in der Herst. u. Zus. von Lebens- u. Futtermitteln, sowie einigen Gebrauchsgegenständen 508. — Zus. der Wurstwaren u. ihre Kontrolle auf chemischem Wege 508.
Seel (E.) u. Eble (P.), Feststellung des Nährwertes der Nahrungsmittel 507.
Seel (E.) u. Kelber (C.), Molekulargewicht des Aloins u. seiner Oxydationsprodd. 1152.
Seel (E.) u. Sander (A.), Veränderungen von Gespinstfasern mit Alkalien u. Säuren u. deren Folgen für die Textilindustrie 528. — Chem. u. mikroskop. Unterss. von Kriegsleder 1080.
Seel (E.) u. Schubert (A.), Kriegswürste bis zur Einführung der Fleischkarte 508.
Seelhorst (C. von) u. Voigt (H.), Düngungsvers. mit Chlorammonium 594. — Kalidüngungsverss. 595.
Seibert (M.), siehe: Burrell (G. A.).
Seiffert (G.) u. Bamberger (H.), Chemismus elektiver Choleranährböden 23.
Seitz, Zur Läusevertilgungsfrage 1182.
Self (P. A. W.), Einw. von Cl auf Natriumthiosulfat 248.
Seligman (R.) u. Williams (P.), Hydrate des Aluminiumnitrats 637. — Einw. von Salpetersäure auf Al 874. — Anlassen von Al 1198.
Senter (G.) u. Tucker (S. H.), Über die Waldensche Umkehrung. Kinetik u. Dissoziationskonstante der Phenylbromessigsäure 1010.
Senter (G.) u. Wood (H.), Einw. der Alkalien auf die Bromacetate u. Brompropionate der Alkalimetalle in äthylalkoholischer Lsg. 996.
Sepp (J.), siehe: Schneider (W.).
Sergent (E.), Biolog. Methode gegen Schistocerca peregrina 341.
Serger, Möglichkeit der Wiedergewinnung des für bakteriolog. Zwecke gebrauchten

Agar-Agar 671. — Chem. Wasserreinigungsmethoden für den Gebrauch im Felde u. ihre Prüfung 754.
Serger (H.), Fabrikation, Wertbestimmung u. Verwertung von Dörrgemüse 940. — SO_2 als Vorkonservierungsmittel für Fruchtmark 940.
Sericano (G.), Best. der Milchsäure zur Feststellung der Wässerung von Wein 696.
Serkowski (S.), Einfluß physikalisch-chemischer Faktoren auf Präcipitation u. Agglutination 664. — Peptonprobe in der Milch 1194.
Seuffert (R. W.), siehe: Cremer (M.).
Seyderhelm (R.), siehe: Hess (R.).
Sharpe (J. S.), siehe: Paul (J. H.).
Shaw (R. H.), siehe: Turner (W. F.).
Sheard (C.), siehe: Richardson (O. W.).
Sherman (H. C.) u. Baker (J. C.), Unterss. über die Verwendung von Stärke als Substrat für die Enzymwrkg. 1124.
Sherman (H. C.) u. Punnett (P. W.), Prodd., die bei der Einw. gewisser Amylasen auf lösl. Stärke gebildet werden, u. Bldg. von Glucose 1124.
Sherman (H. C.) u. Tanberg (A. P.), Verss. mit Amylase aus Aspergillus Oryzae 1042.
Shimizu (S.), Pharmakolog. u. chem. Forschungen über „Senso", das getrocknete Gift der chinesischen Kröte 749.
Shipley (J. W.), Pyrrogallolnatrium als Reagens für die Sauerstoffbest. 1071. — siehe: Richards (T. W.).
Sieburg (E.), Biologie aromat. Arsenverbb. 189. — Zur Kenntnis der Formaldehyd-Schwefelsäure-Rk. 200. — Ester aromat. Arsenverbb. (der p-Benzarsinsäure) mit Aminosäuren u. höheren Alkoholen 220.
Siedler (P.), Künstliche Süßstoffe, insbesondere Dulcin 1048.
Siegbahn (M.), Existenz einer neuen Liniengruppe (Reihe M) in den Spektren von hoher Frequenz 213.
Siegbahn (M.) u. Friman (E.), Vakuumspektrograph zur Aufnahme von Hochfrequenzspektra u. a. 365. — Hochfrequenzspektren der Elemente Tantal-Uran 723.
Siegbahn (M.) u. Stenström (W.), Röntgenspektren der Elemente Na bis Cr 549.
Siegmund (W.), Katalytische Fetthärtung 526. 703.
Siegwart (J.), siehe: Staudinger (H.).
Siemens (Gebr.) u. Co., Leitendes Verbinden von Metall mit Kohle etc. 621*.
Siemens & Halske, Kurzzeitige Photographische Aufnahmen durch Röntgenröhren mit Glühkathode 439*.
Siemssen (J. A.), siehe: Werner (A.
Sieper (G.), siehe: Coehn (A.).
Sigmond (A. v.) u. Vuk (M.), Zus. Calorienwert einiger Speisen 835.
Silbermann (T.), Das Gesetz der Periodizität der Elemente u. das natürliche period. System 1100.
Silberstein (L.), Fluorescierende Dämpfe u. ihre magnetooptischen Eigenschafte 870.
Silenzi (G.), siehe: Lo Monaco (D.).
Simmermacher (W.), siehe: Mitscherlich (A.); Pfeiffer (T.).
Simonis (H.) u. Elias (A.), Restaffinitäten in Benzopyronen. Doppelverbd des 2,3-Dimethyl-4-thiochromons 144.
Simons (H.), Histolog. u. chem. Unters über Chromoform (Methylformindichromat) als Fixationsmittel 425.
Simowski (N.), Oxydation von 2,3-Hypogäasäure mit Permanganat in alkal. Lsg u. mit Caroschem Reagens 377.
Singer (L.), Mineralölanalyse u. Mineralölindustrie 777.
Sircar (A. C.), Best. des Betrages de Austrocknens von Teakholz 353. — Beziehung zwischen der chem. Konstitutio u. Farbe der Azoverbb. 1128.
Sirot (M.) u. Joret (G.), Über verschiedene Zichoriensorten des Handels 83
Sjöstrom (F. W.), Titrimetr. Zinkbes in Zinkchlorid, -nitrat u. -sulfat 956.
Skita (A.) u. Brunner (W.), Hydrierun heterocyclischer Stoffe 495.
Skossarewsky (M.) u. Tchitchinadz (N.), Löslichkeit von NaOH in flüs NH_3 547.
Skrabal (A.) u. Hohlbaum (R.), Kineti der Jodatbldg. aus Hypojodit bei g ringer Jodkonzentration 372.
Skraup (S.), Vitalfärbung mit einfachste Farbstoffen u. ihre Fixierung 822.
Slater (W. E.), Einfluß verschieden Oberflächen auf die Zers. des CH_4 12
Slator (A.), Geschwindigkeit des Wachse von Bakterien 153.
Sloan (L. H.), siehe: Mc Guigan (H.
Sluiter (C. H.), Konstitution der Chlorid des Formaldoxims u. die Stärke d Basen, aus denen sie hervorgehen 37
Slyke (L. L. van), s.: Bosworth (A. W.
Smith (A.), Holzpülpe 529.
Smith (A.) u. Calvert (R. P.), Di soziationsdrucke von Mercurochlorid 55
Smith (A.) u. Eastlack (H. E.), Am moniumjodid, die Löslichkeiten u. da Fehlen eines Übergangspunktes 979.
Smith (J. W.), 3-Phenanthrol-4-aldehy 486.

Smith (N. R.), siehe: Löhnis (F.).
Smits (A.) u. Bokhorst (S. C.), System Phosphor im Lichte der Allotropie 167.
Smoluchowski (M. v.), Viscosität der Kolloide 631.
Smorodinzew (J.), Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln. Unterss. der Verteilung des Stickstoffs 21. — Doppelverbb. von Kreatinin mit Silbernitrat 21.
Snapper (I.), Spektroskop. Nachw. von Blut in den Faeces 697.
Snell (J. F.), Beobachtungen am Ahornsirup, welche sich zum Nachw. von Verfälschungen eignen 161.
Snell (J. F.), McFarlane (N. C.) u. Zoeren (G. J. van), Volumetr. Bleisubacetatprüfung für die Reinheit von Ahornsirup 241.
Snethlage (H. C. S.), Anomalie der starken Elektrolyte 367.
Snyder (R. S.), siehe: Potter (R. S.).
Soave (M.), Bessere Ausnutzung von Kupfersulfat 106.
Sörensen (S. L. P.), Unterss. über die Synthese der Aminosäuren. Allylhippursäure 1144.
Solereder (H.), Nachw. von Früchten der gemeinen Bärentraube in einer Preißelbeermarmelade 350.
Sommer, Lokalbehandlung der Diphtherie mit Eucupin 1181.
Sommer (F.), „Angebliche" Bedeutung der salpetrigen Säure bei der Bldg. von N_3H durch Oxydation von Hydrazin 786.
Sommer (F.) u. Pincas (H.), Reaktionsmechanismus der Azoimidsynthese aus Hydrazin u. salpetriger Säure 49.
Sommerfeld (A.), Theorie des Zeemaneffekts der Wasserstofflinien u. über den Starkeffekt 1109.
Sommerfeld (P.), Konservierende Eigenschaften des Perkaglycerins 684.
Smogyi (R.), Adsorption von Narkoticis an Gelen 1049. — Einfluß von Katalysatoren auf die Hefegärung 1050.
Sone (T.) u. Ishiwara (T.), Magnetisches Chromoxyd 1110.
Sosman (R. B.), siehe: Hostetter (J. C.).
Sosman (R. B.) u. Hostetter (J. C.), Oxyde des Eisens. Feste Lsg. im System Fe_2O_3—Fe_3O_4 551.
Sosna (G. W. A.) u. Biedebach (J. E.), Photograph. Aufnahmematerial mit Farbzusatz, durch welchen eine Abschwächung der Lichtempfindlichkeit bewirkt wird 209*.
Souza (D. H. de), Beständigkeit der Pankreaslipase 1172.
Sowton (S. C. M.), siehe: Leyton (A. S.).
Spacu (G.), Amine der Doppelsalze 579.
Spaeth (E.), Künstl. Färbung unserer Nahrungs- u. Genußmittel. Wein 274.
Späth (E.), siehe: Wegscheider (R.).
Spanagel (H.), siehe: Weinland (R.).
Spencer (G. L.), Handbook for Canesugar Manufacturers and their Chemists [294].
Spengel (A.), siehe: Ramann (E.).
Speter (M.), Unmittelbare Abscheidung von Scandium aus seinen Lösungsgemischen mit anderen Erden 39*.
Speyer (E.), siehe: Freund (M.).
Spiegel (L.), Doppelbindung und Elektronentheorie 867.
Spiegel (L.) u. Corell (M.), Versuche zum Hofmannschen Abbau. Methylyohimboasäure 60.
Spielmann (P. E.) u. Wheeler (E. G.), Unters. von Handelsbenzolen 281.
Spiers (H. M.), Sog. Synthese der Harnsäure aus ihren Zersetzungsprodd. durch Gewebsextrakte 1045.
Spiethoff (B.), Optochin bei Hauterkrankungen 158.
Spiro (K.), Oligodynamische Wrkg. des Kupfers 99.
Spitzer (A.) u. Wilhelm (L.), Gleichzeitiges Tonen und Fixieren von photographischen Silberbildern 118*.
Splawa-Neyman (H. v.), s.: Harries (C. D.).
Splendore (A.), Kampf gegen die Mäuseplage 753.
Splittgerber (A.), siehe: Cantzler (A.).
Spreckels (E.), siehe: Beythien (A.).
Spreckels (E.) u. Beythien (A.), Unters. von Kuchen auf die Verwendung von Hefe als Triebmittel 522.
Ssachanow (A.) u. Grünbaum (A.), Überführungszahlen in nichtwässerigen Lsgg. 305.
Ssiwolobow, Riechstoffe aus Datura Stramonium 227.
Stackmann (L.), siehe: Borsche (W.).
Stadler (O.), Deutsches Rohharz 613.
Stadlin (W.), Nachw. von Benzoesäure in Fetten 957.
Stadlinger (H.), Unters. der K.A.-Seifen auf „Gesamtfett"-Gehalt 957.
Stadnikow (G.), Iminosäuren 318. — Rk. der Ester mit Organomagnesiumverbb. 388.
Stadtgemeinde Breslau u. Wagenknecht (W.), Reinigen von natürlich vorkommenden, Eisen organisch gebunden enthaltenden Wässern 709*.
Stähler (A.), Synthese von Cyaniden im elektrischen Druckofen 897.
Stahl, siehe: Roman (G. J.).
Stahl (W.), Schutzmittel gegen das Spratzen des Silbers 1083.

Stalling (G.), Milzschwellung, Diazo- und Urochromogenreaktion 157.
Stamm (H.), Wiedergewinnung der Molybdänsäure aus molybdänhaltigen Filtraten 771.
Standfuß (R.), siehe: Pfeiler (W.).
Staněk (V.), Fraktionierte Saturation 701.
Stanford (R. V.), s.: Harries (C. D.).
Stark (J.), Zeitlicher Verlauf der Lichtemission in Spektralserien 1. — Zahl und Koppelung von Elektronen im Wasserstoffatom 302. — Träger der Haupt- und Nebenserien der Alkalien, alkalischen Erden und des Heliums 874.
Staronka (W.), siehe: Zawidzki (J.).
Staudinger (H.), Aliphat. Diazoverbb. 877. — Rkk. des Phenylbenzoyldiazomethans 890.
Staudinger (H.), Anthes (E.) u. Pfenninger (F.), Diphenyldiazomethan 884.
Staudinger (H.), Becker (J.) u. Hirzel (H.), Einw. von Säurechloriden auf Diazoessigester 892.
Staudinger (H.) u. Gaule (A.), Vergleich der Stickstoffabspaltung bei verschiedenen aliphat. Diazoverbb. 880. — Diphenylendiazomethan 887. — Isomere aliphat. Diazoverbb., bezw. Hydrazone 889.
Staudinger (H.) u. Goldstein (J.), Diphenyldiazomethanderivate 883.
Staudinger (H.) u. Mächling (C.), Einw. von Säurechloriden auf Phenyldiazomethancarbonester 891.
Staudinger (H.) u. Pfenninger (F.), Einw. von SO_2 auf Diphenyldiazomethan 886.
Staudinger (H.) u. Siegwart (J.), Einw. von H_2S auf aliphat. Diazoverbb. 882.
Steenhauer (A. J.), Desinfektionsvermögen von o-, m- und p-Kresol und von Quecksilberoxycyanid 506.
Steensma (F. A.), Ist der Gebrauch von mit Stickstoffdioxyd gebleichtem Mehl schädlich für die Gesundheit? 675.
Stehelin (P.), siehe: Pictet (A.).
Steimle (F.), siehe: Noelting (E.).
Steimmig (F.), Cellulosegebilde aus Viscose 43*.
Stein (B.), Malariaparasiten und Neosalvarsan 681.
Steinchen (C.), s.: Kunz-Krause (H.).
Steinhäuser (E.), siehe: Fischer (Otto).
Steinschneider (L.), siehe: Porges (P.).
Stenström (W.), siehe: Siegbahn (M.).
Stephan (A.), Glykopon 514. — Perkaglycerin-Winkel 514.
Stephanides (M.), Verf. zur Kennzeichnung der süßen Wässer durch die Römer 691.
Stephenson (A. E.), siehe: Dains (F. B.).
Stepp (W.), Kenntnis des Zuckerabbaus beim Diabetes mellitus 941.
Stern (E. A.), Reduktion und alkoholische Gärung [442].
Stern (J.), Moste des Jahres 1915 756.
Stern (N. S.), Faktoren, welche die Koagulationszeit des Blutes beeinflussen, Einfluß gewisser Metalle und des elektrischen Stromes 1037.
Stern (O.), Entropie fester Lsgg. 119.
Steuart (D. R.), Schieferölindustrie 1091.
Stewart (G. N.), Rogoff (J. M.) u. Gibson (F. S.), Entbindung von Epinephrin aus den Suprarenaldrüsen durch Reizung der Splanchnicusnerven etc., erforscht mittels der Rk. am entnervten Auge 509.
Stieglitz (J.) u. Graham (H. T.), Zerfall symmetr. Diarylhydrazine durch Wärme 1130.
Stiepel (C.), Unters. tonhaltiger Seifen 696. — Unters. der K.A.-Fette, -Seifen und -Seifenpulver 957.
Stift (A.), Tierische und pflanzliche Feinde der Kartoffelpflanze 197.
Stintzing (H.), Anordnung des period. Systems der Elemente 296.
Stöve (H.), siehe: Busch (M.).
Stolle (G.), Metallische Überzüge mittels gasförmiger Druckmittel 965*.
Stolle & Kopke, Chemische Fabrik, Echte Färbungen und Drucke 1204*.
Stoltzenberg (H.), Krystallwasserstoffsuperoxydhaltige Verbb. 452. — Farbstoffe der Melasse und Entzuckerungsschlempe 775.
Stone (N. E. van), siehe: Gomberg (M.).
Stotz (R.), Theorie des Temperprozesses 284.
Stoughton (B.), Schmelzen von Eisen in Kupolöfen mittels fester und flüssiger Brennstoffe 1097*.
Straub (W.), Chem. Bau und pharmakolog. Wirksamkeit in der Digitalisgruppe 272. — Mengen der wirksamen Bestandteile in Digitalissamen und Digitalisblatt 405. — Messung der Resorbierbarkeit von Digitalisglykosiden 408.
Strell (M.), Vorrichtung zur Abheberung geklärter Flüss. aus beliebigen Flüssigkeitsschichten 433.
Strickland (D. K.), Wertbest. von Quecksilberverbb. 243.
Strigel (A.) u. Wilcke (C.), Nachw. von Melasse in Trockenschnitzeln 772.
Ströhlein & Co., App. zum Beobachten chem. Prozesse u. a. 624*. — App. zur volumetr. Best. des C im Stahl etc. 968.
Strutt (R. J.), Aktive Modifikation des Stickstoffs 545.
Stuckardt (K.), siehe: Coehn (A.).

tuder (A.), Bindemittel für Teerschotterdecken 625*. 862*.
tüber (W.), siehe: Fendler (G.).
tüwe (C.), Herst. einer Feuchtigkeit undurchlässigen Wandbekleidung 1092*.
tumpf, Kampfgaserkrankung 761.
tutzer (A.), Wrkg. von Pb als Reizstoff für Pflanzen 581.
ugiura (K.), siehe: Falk (K. G.).
ullivan (E. C.), Entw. der Gläser mit geringem Ausdehnungskoeffizienten 356.
undius (N.), Lievrit von Dannemora 1064.
vanberg (O.), siehe: Euler (H.).
vedberg (T.), Chem. Rkk. in anisotropen Flüss. 211.
wanson (C. O.) u. Tague (E. L.), Bedingungen, die die Aktivität der proteolytischen Enzyme des Weizenmahles beeinflussen 580.
wensson (T.), Potentialveränderungen bei Belichtung von Oxydationsmitteln 551.
wiatopelk-Zawadzki (L.), Bakterienprotease in der Milch 828.
winne (R.), Ursprung der γ-Strahlenspektren u. Röntgenstrahlenserien 1105.
zász (E.), Schnellmethode zur Manganbest. 844.

Tacchini (F.), siehe: Scurti (F.).
Taege (K.), Chem. Reaktionsgeschwindigkeit u. die Aufbewahrung von Arzneimitteln in Trockenampullen 1183.
Tague (E. L.), siehe: Swanson (C. O.).
Tait (J.) u. Pringle (H.), Zunahme des „Tonus", die mit der Wrkg. von Strophanthus auf das Herz verknüpft ist 740.
Takamine (J.), Züchtung von Pilzen, die stärkeverzuckernde Enzyme erzeugen 205*.
Takayasù (M.), siehe: Traube (I.).
Tambach (R.) u. Zutavern (P.), Abfüllapparat mit gleichzeitigem Zu- u. Ablauf 967.
Tambor (J.), Oxychalkone 660. — siehe: Mosimann (W.).
Tanberg (A. P.), siehe: Sherman (H. C.).
Tar (A.), Indikationen zu Magnesiuminjektionen 683.
Tarczynski (S.), Kolloider Kohlenstoff u. die Zers. organ. Flüss. durch den elektrischen Bogen 555.
Targonski (A.), Subelektronen u. die Brownsche Bewegung in Gasen 119. — siehe: Schidlof (A.).
Tartar (H. V.), Nutzbarmachung von Sulfitablaugen 609.
Tatham (G. T. P.), Theoret. Betrachtungen über die Dauer der Klärung in einer biologischen Filteranlage 960.
Taylor (A. E.) u. Miller (C. W.), Studie über die Bence-Jones-Proteinurie 1180.
Taylor (E. G.), Erklärung der Erscheinungen beim Passieren von Röntgenstrahlen an einem Bleirand 543.
Taylor (J.), siehe: Bradley (H. C.).
Tchitchinadzé (N.), siehe: Skossarewsky (M.).
Teeple (J. E.), Verschwenderische Ausnutzung von Fichtenholz 1201.
Teichert (K.), Hauptsächlichste Milchfehler u. ihre Ursachen 508.
Teichmann (F.), Behandlung des Fleckfiebers mit Silbermitteln 1060.
Teller (F.), siehe: Müller (H. C.).
Teller (I.), Carbonisieren von Schafwolle 781*.
Teodoresco (E.), Ggw. eines Phycoerythrins im gemeinen Nostoc 575.
Terwen (J. W.), Theorien der Allotropie 296. — Allotropie des Cyans 296.
Tharaldsen (F.), Zink 118*.
The Metals Resarch Company, Kupfer 623*.
The Titanium Alloy Manufacturing Company, Titanhaltige Verb. etc. für die Reinigung von Metallen 166*.
Thiel (A.) u. Meyer (E.), Titration von Jod u. Jodiden mit arseniger Säure 279.
Thiele (M.), siehe: Schaarschmidt (A.).
Thieme (B. W. van E.) u. Geitel (A. C.), Katalysator zur Hydrierung ungesättigter, organ. Verbb. 244*.
Thieme (C.), Fettsäurebest. in K.A.-Seifen 1077.
Thiesing (H.), Schulze (A.), Wilhelmi (J.), Marzahn (W.), Thumm (K.), Kolkwitz (R.) u. Schiemenz (P.), Beseitigung der Kaliabwässer 203.
Thöni (J.), Nachw. von Bact. coli im Wasser mit Milchzuckerpeptonagarschüttelkultur 30.
Thörner (W.), Aufklärung der Natur des für Pflanzenwuchs u. Untergrundbauten schädlichen Schwefels der Moorböden 419. — Natur des Schwefels der Moorböden 1082.
Thom (C.) u. Ayers (S. H.), Wrkg. der Pasteurisation auf Schimmelpilze 336.
Thomas (J. S. G.), Verdampfung von Naphthalin in trockenem u. feuchtem Kohlengas 358.
Thomas (R.), siehe: Norris (J. F.).
Thompson (F. C.), Eigenschaften fester Lsgg. von Metallen u. von Verbb. von Metallen miteinander 1100.
Thompson (J. G.), siehe: Benett (C. W.).
Thoms (H.), Nahrungsmittel während des Krieges 193. — Wurzelstöcke der Typha-

arten als Viehfutter 198. — Thioharnstoffverbb. der Arsanilsäure 860*.
Thoms (H.) u. Michaelis (H.), Linde als Fettlieferant 147.
Thomson (J. J.), Atome u. Ionen 1.
Thorne (P. C. L.), Herst. u. Eigenschaften des kolloidalen C 248.
Thornton (W. M.), Verbrennung von Gasen durch disruptive elektr. Entladung 371.
Thornton jr. (W. M.), Trennung des Thoriums von Fe mittels des Ammoniumsalzes des Nitrosophenylhydroxylamins 1190.
Thrams (C. H.), siehe: Harris (C. H.).
Thumm (K.), siehe: Thiesing (H.).
Thunberg (T.), Vitale Dehydrierung der Bernsteinsäure bei Abwesenheit von Sauerstoff 53. — Katalyt. Beschleunigung der Sauerstoffaufnahme des Lecithins durch Kaliumbichromat 122. — Beeinflussung der Bernsteinsäureoxydation durch Schwefel u. H_2S 172. — — Zur Kenntnis des Alloxantins 174.
Tian (A.), Umwandlungen und chem. Gleichgewicht des Wassers und der Lsgg. von Wasserstoffperoxyd im ultravioletten Licht 977.
Tiberg (A.), Äthylenthioglykolsäure und ihre Oxydationsprodd. 1117. — Komplexe Verbb. der Äthylenthioglykolsäure 1118.
Tiede (E.), Frage des aktiven Stickstoffs 636. — Zers. der Alkali- und Erdalkaliazide im Hochvakuum zur Reindarst. von Stickstoff 636. — Reindarst. von Magnesiumsulfid und seine Phosphorescenz 637.
Tilgner (M.), Best. der Gesamthärte mit Kaliumpalmitat nach Blacher 597.
Tillmans (J.) u. Mildner (H.), Nachw. beginnender Fleischfäulnis 523. 957.
Tillmans (J.) u. Schneehagen (W.), Best. der Salpetersäure in der Milch bei der praktischen Milchkontrolle 348.
Tinker (F.), Mikroskop. Struktur halbdurchlässiger Membranen und der Anteil der Oberflächenkräfte an der Osmose 367. — Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische: Kinet. Theorie auf Grund von Dietericis Gleichung 869.
Tjelny (S.), siehe: Pissarshewski (L.).
Tobler (H.), Contribution à la connaissance de la fabrication de l'Acide Tartrique [294].
Tönius (W.), Diphenylaminschwefelsäure nach Tillmans 347.
Töpfer (H.) u. Schüssler (H.), Ätiologie des Fleckfiebers 945.
Tommasi (G.), siehe: Scurti (F.).
Tommasina (T.), siehe: Sarasin (E.).
Topi (M.), Insekticide Verf. gegen den Sauerwurm des Weines. Behandlung mit Tabaksextrakt 102.
Tornquist (A.), Die Bedeutung der Minerallagerstätten der Balkanhalbinsel und der Türkei für Mitteleuropa [626].
Torre (G. D.), Farbstofferzeugende Mikroorganismen bei der Käsebereitung 102.
Totani (G.), Diazoreaktionen des Histidins und Tyrosins 1014.
Tottingham (W. E.), Zunahme des Stickstoffs in gärendem Dünger 765.
Tower (O. F.), Viscosität gewisser alkoh. Lsgg. 556.
Towles (C.), Tödliche Gabe von Arsenik für entmilzte Mäuse 830.
Traube (I.) u. Takayasù (M.), Katalyt. Wrkg. von Farbstoffen auf die Bldg. kolloidalen Goldes 991.
Traube (W.), Die sog. ozonsauren Alkalien 547.
Traube (W.) u. Goodson (A.), Elektrolyt. Darst. von Chromoxydulsalzen aus Chromoxydsalzen und über einige neue Salze des zweiwertigen Cr 549.
Traube (W.) u. Passarge (W.), Verh. der Chromoxydulsalze zu Acetylen und über die reduzierenden Wrkgg. der Salze des zweiwertigen Chroms 550.
Trautmann, siehe: Gaehtgens (W.).
Trautz (M.), Homogenes Gleichgewicht und Additivität der inneren Atomwärme (C_v – 3/2 R) bei idealen Gasen 296. — Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit u. der Gleichgewichte in Gasen u. a. 711. — Phosphorzerfall und Knallgaskette im Lichte der neuen Theorie der Gasreaktionen u. a. 1108.
Trautz (M.) u. Hinck (C. F.), Zerfallsgleichgewicht von Nitrosylchlorid. Ersetzung der chem. Konstanten durch Integrationskonstanten, berechnet nach der Molekülgröße 1108.
Trautz (M.) u. Wachenheim (L.), Zerfallsgleichgewicht von Nitrosylchlorid $2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$ 1109.
Treadwell (F. P.) u. Hall (W. T.), Analytical Chemistry. Quantitative Analysis [626].
Treadwell (W. D.), Elektroanalytische Methoden [626].
Treupel (W.), Wirkt die gleichzeitige Anwendung von Salvarsan und Quecksilber summierend? 513.
Trier (G.), Chem. Natur der Enzyme 68.
Trillat (A.), Ein von den Römern benutztes colorimetr. Verf. zur Charakterisierung der weichen Wässer 199.
Trillat (A.) u. Fouassier (M.), Faktoren, die die Schnelligkeit der Entw. des Typhusbacillus in der Milch beeinflussen 412.

Triller (L.), siehe: Kobert (R.).
Trinkwalter (L.), App. zur Molekulargewichtsbest. von Gasen 363.
Truog (E.), siehe: Lenher (V.).
Truttwin (H.), Anthocyane und ihre Beziehungen zu den Flavonfarbstoffen 182.
Tryhorn (F. G.), s.: Baly (E. C. C.).
Tsakalotos (D. E.), Öl des schwarzen griechischen Senfs 19. — Terpentin und Terpentinöl der Aleppokiefer von Attika 730. — Physikal. und chem. Erkennungseigenschaften des Aspirins 960.
Tsakalotos (D. E.) u. Horsch (S.), Erstarren des geschmolzenen oder gelösten Aspirins in konzentrischen Ringen 1196.
Tsakalotos (D. E.) u. Papaconstantinou (H.), Rechtsdrehendes Pinenchlorhydrat und -bromhydrat; rechtsdrehendes Camphen (Austracamphen) 1015.
Tschermak (G.), Gleichzeitige Abscheidung von zweierlei Kieselsäuren aus demselben Silicat 302.
Tschirch (A.), Kriegs-Chemie [442]. — Warum schwankt bei gewissen Drogen der Aschegehalt in so weiten Grenzen? 835. — Kriegs-Botanik 1184.
Tschitschibabin (A.) u. Rasorenow (B.), Nitrierung von Aminopyridin 15.
Tschitschibabin (A.) u. Rjasanzew (M.), Diazotierung und Diazoreaktionen des α-Aminopyridins 228.
Tschitschibabin (A.) u. Rjumschin (P.), Katalyse bei der Synthese von Pyridinhomologen nach der Methode von Ladenburg 146.
Tschumanow (S.), Einw. von KOH auf Atakamit 4. — Einw. von Ammoniumbromid auf Atakamit 5.
Tsuji (K.), Milchsäurestoffwechsel im isolierten Herzen 668. — Einfluß von Fett und Kohlenhydrat auf den Eiweißstoffwechsel mit Rücksicht auf die Ausscheidung von Schwefel 1176. — Ausscheidung von Kreatin bei Glucosurie 1179.
Tućan (F.), Retgersche Theorie des Dolomites als eines Doppelsalzes 1064.
Tucker (S. H.), siehe: Senter (G.).
Tugendreich (J.), s.: Morgenroth (J.).
Tunmann (O.), Mikrochem. Unterscheidung von Morphin und Kodein 35. — Mikrochemie des Gentisins und der gelben Farbstoffe in Frasera carolinensis 65. — Jalapenknollen 268. — Angewandte Pflanzenmikrochemie. Nachweis des Crocetins 279. — Verfälschter Safran 282.
Turner (W. F.), Shaw (R. H.), Norton (R. P.) u. Wright (P. A.), Einw. von Wasser des Futters auf die Zus. der Kuhmilch 337.
Tveten (A.), Krystallbildung im magnetischen Felde 369.
Twele (K.), Leim und Gelatine 293*.
Tyrer (D.), siehe: Garner (W. E.).

Ubbelohde (L.), Verarbeitung der Rückstände der Torffasergewinnung auf Brennstoffbrikette 705*.
Uemura (H.), siehe: Gonzenbach (W. v.)
Uhlmann (F.), Serolog. Befunde der Granaterschütterungen 234.
Ulbrich (E.), siehe: Grün (A.).
Ullmann (F.), 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure 91.
Ullmann (F.) u. Eiser (O.), 1,3-Dibromanthrachinon 731.
Umber, Vorsicht beim Morchelgenuß 102.
Umeda (N.), Einfluß von Fett u. Kohlenhydrat auf die Ausscheidung endogener Purine im Harn von Hund u. Mensch 1175. — Einfluß der Kostart auf die Zurückhaltung von Eiweiß 1176.
Ungemach (H.), Mineralogie von Madagaskar 769.
Union-Werke G. m. b. H., Metallplakate- u. Blechemballagen-Fabrik, Ätzdeckungen für Glasätzungen durch Umdruck 44*.
Unna (P. G.), Cignolin als Heilmittel der Psoriasis 339.
Unverricht (W.), Klinische Bedeutung der Dimethylamidobenzaldehydreaktion 353.
Urbasch (O.), Gewinnung von Schwefel aus verdampfbaren, Schwefel enthaltenden pulver- oder stückförmigen Stoffen durch Destillation im Ofen 1094*.
Usener (W.), Klinik der Bacillenruhr u. ihrer Behandlung mit Atropin 513.
Uzel (H.), Krankheiten u. Feinde der Zuckerrübe in Böhmen u. a. 332.

Vageler (H.), Wrkg. von Mn, Fe u. Cu auf den Pflanzenwuchs 30.
Valenta (E.), Nachw. von Chlorsilber in lichtempfindlichen, photograph. Halogensilberschichten 281. — siehe: Eder (J. M.).
Vallery (L.), Beständigkeit der Hypochlorite in stark verd. Lsgg. Sterilisierung des Wassers 36.
Vallot (J.), Gesetz, das die Wärmeabsorption eines Gefäßes mit den Brechungsindices seines Materials u. der in dem Gefäß enthaltenen Flüss. verknüpft 213.
Vanino (L.) u. Hartwagner (F.), Jodometr. Best. des Goldes 602.
Vecchiotti (L.), siehe: Ciusa (R.).

Vegard (L.), Krystallanalyse 768. — Elektr. Absorption von Gasen in Vakuumröhren 868.
Vegezzi (G.), siehe: Dhéré (C.).
Veifa-Werke Vereinigte elektrochemische Institute Frankfurt-Aschaffenburg m. b. H., Messung der Energie der Röntgenstrahlen 291*.
Velden (R. von den), siehe: Leyden (P.).
Velu (H.) u. Bouin (A.), Vernichtung der Schistocerca peregrina in Marokko durch den „Coccobacillus acridiorum" des Dr. d'Hérelle 942.
Ventura (C.), siehe: Quagliariello (G.).
Vereinigte Chemische Fabriken Landau, Kreidl, Heller & Co., Herst. weißer Emaillen unter Verwendung von Metallverbb. in hydratischer Form als Trübungsmittel 709*.
Vereinigte Zwieseler & Pirnaer Farbenglaswerke, Verblendplatte mit glasierter oder glasiger Oberfläche 534*.
Verkade (P. E.), Geschwindigkeit der Hydratation einiger Säureanhydride der aliphat. Reihe 171. — Glutaconsäure 559. 560.
Vicario (A.), Jodampulle für Einzelverbände 167.
Vinal (G. W.), siehe: Rosa (E. B.).
Vinal (G. W.) u. Bovard (W. M.), Einschlüsse in Silbervoltameterniederschlägen 538.
Vinassa (G.), Einfluß der Verunreinigungen des Schwefels auf den Ausfall der Best. des Reinheitsgrades mit dem Chancelschen Apparat 1071. — Sogenanntes Tetraphosphat 1184.
Viola (C.), Kalkspatkrystalle von Andreasberg im Harz 1185.
Violle (H.), Pathogenese der Cholera 196.
Vivario (R.), Baktericide Wrkg. von Kresolseifenlösungen 506.
Vlahuta (E.), Künstlicher Aufbau von optisch-aktiven Aminoverbb. 88.
Völtz (W.), Kartoffelfütterung an Pferde 421. — Konservierung der Kartoffelschlempe durch Reinkultursäuerung 949.
Völtz (W.) u. Jantzon (H.), Konservierung der Futterrüben u. der Rübenblätter durch wilde Säuerung u. durch Reinkultursäuerung 767.
Vogel (de) u. Calcar (van) & Co., Herst. eines einem Naturstein, z. B. Granit, ähnlichen Fußbodenbelages 1092*.
Vogt (C.) u. Burckhardt (J. L.), Aufnahme von Metallen, speziell Blei, Zink u. Kupfer, durch die Haut 1046.
Vogt-Gut (H.), Verdampfungsapp. für Flüss., bes. für Teer 82*.
Voigt (A.), Bewertung von Getreide, Ölsaaten u. Drogen im Großhandel 430.
Voigt (H.), siehe: Seelhorst (C. von).
Voigt (W.), Svedbergsche Beobachtungen über Elektrizitätsleitung in anisotropen Flüss. 299. — Flüssige Krystalle u. anisotrope Flüss. 537. — Pyro- u. Piezoelektrizität der Krystalle. Vork. u. Eigenschaften der zentrisch-symmetrischen Erregungen 539. — Einfluß der Absolutwerte der dielektr. Momente auf die beobachteten Erscheinungen 540. — Merkwürdige Polarisationserscheinungen, die an anisotropen Flüss. beobachtet sind 1104.
Voigtländer & Lohmann, Metallfabrikations-Ges. m. b. H., Stücke beliebiger Form aus Wolfram- oder Molybdäncarbid etc. 114*.
Volmer (M.), Abklingen der im Licht entstandenen Aktivität des Cl 545.
Volpert (F.), Über Gluconsäure 895.
Voorhout (V. C. C. van), Zurückgewinnung der Schwefelsäure aus Abfallschwefelsäure der Petroleumfabriken 206*.
Votoček (E.) u. Potměšil (R.), Best. von Phloroglucin u. Resorcin mittels Furol 110.
Vránek (J.), Spektrophotometr. Messungen an Metallfadenlampen 634.
Vuk (M.), Höchster u. niedrigster Gehalt der ungarischen Weine an einzelnen Bestandteilen 835. — siehe: Sigmond (A. v.).
Vulté (H. T.), Household Chemistry [442].

Waal (J. W. de), Hydrastinbest. in Rhizoma hydrastis 432.
Wachenheim (L.), siehe: Trautz (M.).
Wachwitz (H.), Leichtflüssige, harte und doch dehnbare Silberlot-Legierungen 44*.
Wacker (L.), Physikal. und chem. Vorgänge im überlebenden Muskel als Ursache der Totenstarre 270.
Waddell (J.), Stellung der häufig vorkommenden Elemente im periodischen System 970.
Wadsworth (C.), siehe: Richards (T. W.).
Wächter (H.), siehe: Horrmann (P.).
Wächter (W.), Wurzelwachstum der Pflanzen unter besonderer Berücksichtigung der Grundwasserverhältnisse 149.
Waentig (P.), Zuckergehalt von Blut und Harn des Pferdes bei Zuckerfütterung 929.
Wagenaar (M.), Abgekürzte Alkalibest. im Trinkwasser 423. — Eindampfen von Wasser mit Hilfe eines Heberohres 968.
Wagenknecht (W.), siehe: Stadtgemeinde Breslau.

Waggaman (W. H.), Erzeugung von Schwefelsäure und ein neues technisches Verfahren 1197.
Wagner (E.), Raumgittermessungen an Steinsalz und Sylvin mittels homogener Röntgenstrahlen und deren exakte Wellenlängenbest. 2.
Wagner (F. H.), Kohlegasrückstände und ihre Verwertung 615.
Wagner (G.), siehe: Emmerich (E.).
Wagner (J.), Ergebnisse der mikroskop. Unterss. von Spiegeleisen mit rd. 10% Mangan und 4,57% Kohlenstoff 1082.
Wagner (R. J.), Bacillus der alkoh. Gärung des Hühnereies 24. — Best. der Wasserstoffionenkonz. kleinster Flüssigkeitsmengen 75.
Waites (T. P.), Seltene Mineralien in Madagaskar 1186.
Walker (C. T.), Petroleum [294].
Walker (H. S.), Pyknometr. Best. des „Festgewichts" in Rohrzuckerfabrikaten 241.
Walker (T. L.), siehe: Martin (H. C.).
Wallin (E.), Steinholz aus Magnesia und Magnesiumsalz 362*.
Walpole (G. S.), Kollodiummembranen zur Ultrafiltration und Druckdialyse 1173. — Plattenformen von Ultrafiltrationsapp. 1099. — s.: Glenny (A. T.).
Waltenberg (R. G.), s.: Burgess (G. K.).
Walter, Wertbest. der Sublimatpastillen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Fehlerquellen 283.
Walther (R. von) u. Hübner (R.), Umsetzung der Aldehyde und Ketone in α-Aminonitrile und Derivationen der letzteren 224.
Ware (E. E.), Optische Dispersion als Reinheitskriterium für chines. Holzöl 202.
Warnebold (H.), Wrkg. starker Düngesalzgaben auf die Entwicklung und den Bau der Pflanzen 237.
Warynski (T.) u. Kouropatwinska (S.), Studie über das isotherme Gleichgewicht des Systems: CO_3Ca krystallisiert u. NH_4Cl aq 983.
Waser (E.), Einige Derivv. des ac.-Tetrahydro-β-naphthylamins 261.
Wasicky (R.), siehe: Pick (E. P.).
Watanabe (C. K.), siehe: Addis (T.).
Waters (C. E.), Oxydation von Automobilzylinderölen 1085.
Watson (A. R.), Synthese des 8-Phenyl-γ-benzopyrons und eines γ-Phenanthropyrons 399.
Watson (E. R.), siehe: Meek (D. B.); Mukherjee (K. C.).
Watt (M.), siehe: Norris (J. F.).
Weaver (E. R.), Colorimetr. Best. des Acetylens und ihre Anwendung zur Best. von Wasser 603.
Weber (H. C. P.), siehe: Welch (J. M.).
Weber (R.), siehe: Gins (H. A.).
Weber (R. H.), Hertz (P.) u. Gans (R.), Repertorium der Physik. Bd. I: Mechanik und Wärme, Tl. 2: Capillarität, Wärme etc. [626].
Wedekind (E.) u. Geka-Werke Offenbach Gottlieb Krebs, Herstellung von rauch- und geruchlosen, spektralreinen Blitzlichtpulvern von hoher Abbrennungsgeschwindigkeit 624*.
Wedekind (E.) u. Goost (T.), Stereoisomerie bei Verbb. mit zwei unter sich ungleichen as. Stickstoffatomen 11.
Wedekind (E.) u. Mayer (W.), Verh. ditertiärer aromat. Basen gegen Halogenalkyle 10.
Wedekind (E.) u. Pintsch (J.) Akt.-Ges., Silicide des Wolframs, Molybdäns, Zirkoniums etc. 706*.
Wedekind (R.) & Co., Küpenfarbstoffe der Anthrachinonreihe 621*.
Wege (W.), siehe: Müller (H. C.).
Wegelin (G.), Neue Art der Reinigung kolloider Lsgg. 537.
Wegscheider (R.), Leitfähigkeitsmessungen an organ. SS. 570. — Stufenweise Dissoziation zweibasischer SS. 571. — Elektrolyt. Dissoziation dreibasischer SS. und ihrer Estersäuren 572.
Wegscheider (R.) u. Späth (E.), Abkömmlinge der Opiansäure, Brom- und Nitroopiansäure 652.
Wehmer (C.), Holzansteckungsverss. mit Hausschwammsporen durch natürlichen Befall im Keller 412.
Weichardt (W.) u. Lindner (H.), Ernährung und Leistung 1043.
Weichardt (W.) u. Wolff (M.), Handliche chem. Verfahren, kleine Mengen Trinkwasser schnell zu entkeimen 204.
Weide (O. B. van der), s.: Böeseken (J.).
Weigert (F.), Absorptionsspektren und über eine einfachere Methode zu ihrer quantitativen Best. 448.
Weil (E.) u. Felix (A.), Beziehungen der Gruber-Widalschen Rk. zum Fleckfieber 591.
Weil (F. J.), siehe: Willstätter (R.).
Weiler (L.), Einfluß des Cocains auf den Herzmuskel des Frosches u. a. 505.
Weiler-ter Meer, siehe: Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer.
Weimarn (P. von), Ultramikroskopie der Polarisationserscheinungen 369. — Darst. einer beliebigen Substanz in einem beliebigen Dispersitätsgrade 370. — Gallerten und Gelatinierungsvorgang 444. — Schwefellösungen aller Farben des

Spektrums; Existenz einer neuen Modifikation des Schwefels u. a. 445.
Weinberg (G.), Trennung des Glykokolls von anorganischen Verbb. 1096*.
Weinland (R.) u. Spanagel (H.), Chromibenzoate 87.
Weinland (R. F.) u. Bässler (E.), Eisen-Acetylaceton-Pyridinverbb. 493.
Weinstein (M. B.), Innere Reibung der Gase. Innerer Reibungskoeffizient 632. — Innere Reibung der Gase. Zweiter Reibungskoeffizient u. a. 713.
Weir (H. B.), siehe: Maclean (H.).
Weis (A.), Palmkernprovenienzen 580.
Weiss (G.), Geruchsverbesserung von Fischölen 708*.
Weisse (G. von) u. Meyer-Lévy, Best. der Dissoziationskonstante einiger Alkaloide 1030.
Welch (J. M.) u. Weber (H. C. P.), Trennung der Metalle der Zinngruppe 554.
Wells (R. C.), Fraktionierte Fällung einiger erzbildender Verbb. bei mäßiger Temp. 840.
Welwart (N.), Zur Zinnbestimmung in Zinnsachen 427.
Wendt (G.) u. Wetzel (R. A.), Beobachtungen über den Effekt des elektr. Feldes auf die Tripletserien des Quecksilbers und die Dupletserien des Al 459.
Wensink (W. D.), siehe: Dubsky (J. V.).
Wernecke (E.), Phenyläthylhydantoin, ein neues Schlaf- u. Beruhigungsmittel 1062.
Werner (A.), Elektr. Widerstand des Wismuts 640.
Werner (A.) u. Siemssen (J. A.), Trirhodanatoaquodiamminchrom 457.
West (R. M.), siehe: Willaman (J. J.).
Westdeutsche Bleifarbenwerke Kalkow, Bleisalze von Essigsäure 245*.
Westdeutsche Thomasphosphat-Werke, Verarbeitung von Erzen in einem zweiteiligen Verf. 708*.
Wester (D. H.), Harnstoffspaltung der Sojabohnen 581. 744.
Westgren (A.), Best. der Kompressibilität disperser Systeme 298.
Westmann (G. A. T.) u. Hilmér (E. V.), Abmessen verschiedener Flüssigkeitsmengen 362*.
Westrum (L. S. van), Wasserdichte Körper 1098*.
Wetzel (R. A.), siehe: Wendt (G.).
Weyerstall (A.), Ungeziefervertilgungsmittel 166*.
Weyrisch (P.), siehe: Zänker (W.).
Wheeler (A. S.) u. Edwards (V. C.), Neuer Tautomeriefall: 1,4,5,6 Tetraoxynaphthalin 575.
Wheeler (E. G.), s.: Spielmann (P. E.).
Wheeler (R. V.), siehe: Jones (D. T.).
Wheelon (H.), siehe: Beifeld (A. F.).
Whipple (G. H.), siehe: Hooper (C. W.).
Whitaker (M. C.), siehe: Rittman (W. F.).
Whitby (S. S.), Vergleich des brasilian. u. des Plantagenverf. zur Bereitung von Parakautschuk 357.
White (J. S.) u. Williams (I. G.), Best. des Harnstoffs 77.
Whittaker (C. M.), Brit. Teerfarbenindustrie u. ihre Schwierigkeiten zur Kriegszeit 1200.
Wibaut (J. P.), Ersatz des aromat. gebundenen Halogens durch die Aminogruppe unter dem Einfluß von fein verteiltem Ni 380. — Unterss. von Willstätter über Chlorophyll 660.
Wichelhaus (H.) u. Lange (M.), Bestandteile des Holzes, welche Färbungen hervorrufen 744.
Wichmann (A.), Phosphorit von der Insel Ajawi 1065.
Widmann (O.), Benzoylphenyloxydoäthan, ein drittes Isomeres des Dibenzoylmethans 91.
Wiegner (G.), Kolloidchemie 972.
Wieland (H.), Adolf von Baeyers Unterss. über Peroxyde u. Oxoniumverbb. 145.
Wieler (A.), Verfahren, gerbstoffhaltige Pflanzenteile in braunen oder schwarzen Tönen zu färben 965*.
Wien (W.), Elektrodynam. Spaltung der Serienlinien des H 169.
Wiese (O.), siehe: Lackmann (T.).
Wiesner (J.), Betriebsschwierigkeiten der Rübenkampagne 356.
Wiessmann (H.), siehe: Gutbier (A.).
Wigand (A.) u. Erdmann (E.), Änderung der Luftzus. mit der Höhe 872.
Wilcke (C.), siehe: Strigel (A.).
Wilhelm (L.), siehe: Spitzer (A.).
Wilhelmi (J.), siehe: Thiesing (H.).
Wilkie (J. M.), Sparsamkeit mit Brennstoffen 963.
Will (H.), Sproßpilze ohne Sporenbldg. Torulaceen. Pseudomycoderma vini 673.
Willaman (J. J.) u. West (R. M.), Wrkg. der Witterung auf den Blausäuregehalt von Sorghum 516.
Willand (P. S.), siehe: James (C.).
Willcox (M.) u. Brunel (R. F.), Der umkehrbare Ersatz von Alkoholen in Aldehydalkoholaten 1114.
Williams (H.), siehe: Wren (H.).
Williams (I. G.), siehe: White (J. S.).
Williams (K. I.), Verluste u. andere chem. Veränderungen, die beim Kochen pflanzlicher Nahrungsmittel eintreten 338.
Williams (P.), siehe: Seligman (R.).
Williamson (E. D.), siehe: Johnston (J.).
Willstätter (R.) u. Bolton (E. K.),

Über das Anthocyan der rotblühenden Salviaarten 1153. — Über ein Anthocyan der Winteraster 1154.
Willstätter (R.) u. Burdick (C. L.), Zwei Anthocyane der Sommeraster 1155. — Farbstoff der Petunie 1158.
Willstätter (R.) u. Weil (F. J.), Über das Anthocyan des violetten Stiefmütterchens 1156. — Mohnfarbstoffe 1159.
Willstätter (R.) u. Zollinger (E. H.), Über die Farbstoffe der Kirsche u. der Schlehe 1155. — Farbstoffe der Weintraube u. der Heidelbeere 1156.
Wilson (E. D.), siehe: Harkins (W. D.).
Wilson (E. G.) u. Atkins (W. R. G.), Best. reduzierender Zucker mit Kendalls Lsg. u. Berechnung einer Tafel zur Anzeige des Reduktionsvermögens von Lävulose 1193.
Wilson (J. A.), siehe: Procter (H. R.).
Windaus (A.), Überführung des Cholesterins in Koprosterin 467. 995.
Windisch (K.), Verwendbarkeit anderer Futterrüben als der Runkelrüben zu Brennereizwecken 612. — Hopfen des Jahres 1915 941.
Winkelmann (H.), Verwendung von überhitztem Wasser als Wärmeübertragungsmittel 433.
Winkler (F.), Zur Radioaktivierung von Flüss. dienende Körper oder Gefäße 359*.
Winkler (L. W.), Jodid- u. Jodationgehalt des Meerwassers 275. — Wasseranalyse 277. — Jodgehalt des Staßfurter Sylvins u. Carnallits 840. — Best. der freien CO_2 im Wasser an der Entnahmestelle 842. — Verwendbarkeit der Kupfervitriolprobe zum Nachw. angreifender Kohlensäure 1067. — Best. von Schwefelwasserstoff im Wasser 1189. — Best. der Jodbromzahl 1192.
Winsauer (E.), Tätigkeit der landwirtschaftlich-chem. Versuchs- u. Lebensmitteluntersuchungsanstalt Vorarlberg 678.
Winter (H.), Mikrogefüge u. Kolloidnatur der Kohle u. Kohlengesteine 841.
Winterfeld (F.), Gleichmäßig wirkendes, nicht stäubendes Düngemittel 1096*.
Winterstein (H.), Osmot. u. kolloidale Eigenschaften des Muskels 269. — Zur Kenntnis der Narkose. Narkose u. Permeabilität 270.
Wisliceuus (W.), Einheimische Balsamharzgewinnung 613.
Wleck (E.), Unters. von Goldschwefel. Nachw. u. Best. des Calciumsulfats 521.
Woernle (M.), siehe: Gutbier (A.).
Wohack (F.), Standgefäß mit Vorrichtung zum selbsttätigen Abmessen kleiner Flüssigkeitsmengen 627. — siehe: Ripper (M.).
Wohanka & Co., Rübensamenzüchtungen 948.
Woker (G.), Formaldehyd als Diastasemodell 1033. — Theorie der Benzidinoxydation in ihrer Bedeutung für Peroxydaseunterss. 1034.
Wolff (H.), Zur Chemie u. Physik der Harze 906. — Unters. von Harzgemischen 1078. — Analyse von Öllacken 1079. — siehe: Hochhaus.
Wolff (J.), Substanz, die das Inulin koaguliert u. es in den pflanzlichen Geweben begleitet 148.
Wolff (M.), siehe: Weichardt (W.).
Wolffenstein (R.), Chloride der Kernhomologen der Acetylsalicylsäure u. Salicylsäure 117*.
Wolfke (M.), Zum Bohrschen Atommodell 365.
Wood (H.), siehe: Senter (G.).
Wood (J. K.) u. Black (V. K.), Chromhydroxyd 170.
Wood (J. T.) u. Law (D. J.), Wrkg. von Kalk beim Enthaaren von Häuten 358.
Wooddroffe (D.), siehe: Cohen (J. B.).
Woodman (A. G.), Gookin (R. T.) u. Heath (L. J.), Nephelometr. Best. geringer Mengen äth. Öle 164.
Woroshzow (N.), Bisulfitverbb. der Azofarbstoffe 256.
Worthing (A. G.), Wahre Temperaturskala für Wolfram u. die Werte seines Emissionsvermögens bei Gluttempp. 460. — Wärmeausdehnung von W bei Gluttempp. 875.
Wratschko (F.), Rk. auf das wasserlösliche Aktivglucosid der Digitalisblätter 849.
Wren (H.) u. Williams (H.), Optisch-aktive Phenylbernsteinsäuren u. ihre Derivv. 570.
Wright (C. H.), Best. des spezifischen Gewichtes fetter Öle in den Tropen 351.
Wright (C. R.), Einfluß gewisser organischer Stoffe auf die Umwandlung des Bodenstickstoffs 593.
Wright (F. E.), Krystalle u. Krystallkräfte 950. — Messung der Brechungsindices von Flüssigkeitstropfen 974. — Petrographisches Mikroskop in der Analyse 1071.
Wright (P. A.), siehe: Turner (W. F.).
Wülfing, Dahl & Co. Akt.-Ges., Einrichtung an gußeisernen Apparatteilen, wie Sulfatofendeckeln 780*. — Ammoniumnitrat 860*.
Wüst (F.) u. Leuenberger (E.), Einfluß der Glühdauer auf die Qualität des Tempergusses 1082.

Wüstenfeld (H.), Säuerungsverlauf in Essigbildnern 702. 1084. — Alkoholoxydation u. Essigsäurebldg. in verschiedenen Bildnerhöhen 702. — Pasteurisation von Essig 1084. — Best. der Luftzugsgeschwindigkeit in Essigbildnern 1084.
Wyatt (F. A.), Einw. von Calcium- u. Magnesiumverbb. auf das Pflanzenwachstum 925.
Wyckoff (R. W. G.), App. zur Best. der Ionen in einer Lsg. 967.

Xienzopolska (M.), siehe: Reich (S.).

Yanovsky (E.), siehe: Hudson (C. S.).
Ydrac, Nachw. der Pikrinsäure durch die Bldg. von Kaliumisopurpurat. Anwendung zu ihrer Best. im Harn 522.
Ylppö (A.), siehe: Rona (P.).
Yngve (V.), siehe: Derby (J. H.).
Young (W. J.), Bindung von Salvarsan und Neosalvarsan durch das Blut nach intravenöser Einführung 1175.

Zacharski (J.), siehe: Opolski (S.).
Zadek, Alkoholismus und Tuberkulose 760.
Zänker (W.), Schwefel beim Färben mit Schwefelfarbstoffen 1200.
Zänker (W.) u. Weyrich (P.), Schädlicher Schwefel als Bestandteil der schwarzen Schwefelfarbstoffe 286.
Zahm-Manufacturing Company, Sterilisieren von Flaschen u. dgl. 293*.
Zahn (K.), siehe: Paal (C.).
Zambonini (F.), Zus. des Apatits 518. — Beziehungen zwischen den Winkeln von Mischkrystallen und denen ihrer Komponenten 767.
Zamkow (L.), Verwendung von Chlorgas zur Sterilisation von Wasser und Abwasser 433.
Zande (J. van der), s.: Itallie (L. van).
Zappi (E. V.), Heterogene, Arsen im Ring enthaltende Kette, das Cyclopentamethylenmethylarsin 325. — Organomagnesiumderivat des 1,5-Dichlorpentans 660. — Heterogene, Arsen im Kern enthaltende Kette: das Methylarsepedin 912.
Zawidzki (J.), Chem. Dynamik autokatalyt. Prozesse. Kinetische Theorie der Autokatalyse und ihre experimentelle Prüfung 717.
Zawidzki (J.) u. Mieczyński (T.), Verseifungsgeschwindigkeit des KCN in wss. Lsgg. 730.
Zawidzki (J.) u. Staronka (W.), Geschwindigkeit der Isomerisation de Phosphorigsäuretriäthylesters 718.
Zawidzki (J.) u. Zaykowski (J.), Ver seifungsgeschwindigkeit des methyl schwefelsauren Kaliums 719.
Zaykowski (J.), siehe Zawidzki (J.)
Zazzaroni (A.), siehe: Padoa (M.).
Zeidler (E.), Gemusterte Gewebe mi stellenweisen Rauheffekten 438*.
Zengén (N.), Mineralog. Notizen: Krystall system des Ganomalits 1063.
Zenghelis, Synthese des Ammoniaks 636
Zenghelis (C.), Zus. und Gebrauch de griechischen Feuers 704.
Zerner (F.), Elektrizitätsladungen, welch die der Elektronen unterschreiten 368
Ziemann (H.), Medikamentöse Behand lung der Ruhr 590.
Zikes (H.), Einfluß des Rohrzucker zusatzes zur Würze auf die Biologi der Hefe 1050.
Zilva (S. S.), siehe: Harden (A.).
Zimmer (A.), siehe: Fresenius (F.).
Zimmermann (W.), Verwendung de Gichtgase 436.
Zincke (T.) u. Schürmann (G.), Naphth sultamchinon und Derivv. und übe Ketochloride des Tetrahydronaphthsultams 804.
Zirkel (H.), siehe: Heiduschka (A.).
Zlataroff (A.), Phytobiochem. Studien 332. — Bereitung und Zus. der spezifisch bulgarischen Käsesorten 414. — Best. der Phosphorsäure in pflanzlichen Materialien 844. — Glucosomethylpentosurie 941.
Zoeren (G. J. van), siehe: Snell (J. F.).
Zollenkopf (M.), Cyanamid und phosphorsauren Kalk enthaltendes Düngemittel 291*.
Zoller (H. F.), Kaligewinnung aus Holzschliff 165.
Zollinger (E. H.), siehe: Willstätter (R.).
Zotier (V.), Isotonische Lösungen 679.
Zsigmondy (R.), Eigenschaften des kolloiden Goldes 991.
Zucker, Untersuchungsmethoden von Harn etc. im Felde 1197.
Zucker u. Ruge, Technik der Diazo- und Urochromogenreaktion 352.
Zumbusch (von), Todesfälle nach Salvarsaninjektionen 28.
Zuntz (N.), s.: Beckmann (E.); Loewy (A.).
Zunz (E.) u. Diakonoff, Unterss. über die Anaphylaxie durch Diglycylglycin 1170.
Zutavern (P.), siehe: Tambach (R.).
Zwislocki (T.), siehe: Opolski (S.).

II. Sachregister.

In Vertretung von Ignaz Bloch bearbeitet durch H. Schönfeld.

Infolge der neuen Rechtschreibung (siehe die Mitteilung C. 1907. I. 1) haben einige Stichwörter des folgenden Sachregisters eine andere Stellung als in früheren Registern des Zentralblattes erhalten. Insbesondere sei auf die Änderungen in den Buchstaben C, K, T und Z hingewiesen.

Amide, Chloride, Ester und Salze von organischen Säuren, Oxime, Phenylhydrazone u. Semicarbazone von Aldehyden, Ketonen u. Ketosäuren, Acylverbindungen von Aminen etc. sind unter dem Stichwort der betreffenden Stammsubstanz zu finden. Salze anorganischer Säuren sind auch unter dem Stichwort des Metalles, Angaben über Glieder von Gruppen auch unter dem Stichwort der betreffenden Gruppe zu suchen, z. B. Blei unter Metalle, Kohlensäure unter Gase, Formaldehyd unter Aldehyde.

Abderhaldensche Reaktion, s.: *Enzyme, Serum.*
Abführmittel, Verwend., v. Petroleum (v. Oefele) 409.
Abgase, Unters. (Müller) 509.
Abietinsäure (Paul) 907; (Cohn) 1016. — Nachw., in Styrax (Henze) 479.
Absaugen, s.: *Filtrieren.*
Absitzbecken, Entgasen u. Absenken v. Schwimmschichten (Schimrigk) 710*.
Absorption, optische, u. Konstit. (Ismailski) 251. — v. Gasen, in Vakuumröhren (Brodetsky, Hodgson) 369.
Absorptionsspektrum, s.: *Spektrum.*
Absorptionstürme, zylindrische Füllkörper (Raschig) 205*.
Abwasser, Reinig. (ter Meer, Reubold) 966*. — Verwend., f. Düngezwecke (Draghetti) 700. — Unters. (Müller) 509. — Kaliabwasser, Beseitig. (Thiesing, Schulze etc.) 203; u. Versalzung der Flüsse (Zamkow) 433. — Mälzereiabwasser, Reinig. (Emmerling) 204. — s. a.: *Kalium, Sulfitcelluloseablauge, Wasser etc.*
Abwehrfermente, s.: *Enzyme, Serum etc.*
Ac..., s. a.: *Ak...*
Acenaphthen, u. Aldehyde (de Fazi) 568. — u. Cinnamalacetophenon (Giua) 573.
Acenaphthenchinon, Diazoderivat (Staudinger) 891.
Acet..., s. a.: *Aceto... u. Acetyl...*
Acetal, u. Paraldehyd, Analyse (Orton, Mc Kie) 215.
Acetaldehyd, Vork., im Daturaöl (Ssiwolobow) 227. — Bldg., aus Milchsäure (Cohen) 480; aus Alanin u. Sulfochloramiden (Dakin, Cohen etc.) 1048. — Darst., aus Acetylen (Farbwerke) 244*. 288*. — Paracetaldehyd, u. Acetal, Analyse (Orton, Mc Kie) 215.
Acetaldol, Verh. gegen Zuckerreagenzien (Milius, Schoorl) 896.
Acetamid, s.: *Essigsäure, Amid.*
Acetamino..., s. a.: *Amino...*
Acetchlorbromanilid (Chattaway, Clemo) 8.
Acetdibromanilid (Chattaway, Clemo) 8.
Acetessigsäure, Ester, Diazoanhydrid (Staudinger, Becker etc.) 892.
Acetnaphthalid, u. Chlorsulfosäure (Farbwerke) 81*.
Aceto..., s. a.: *Acet..., Acetyl...*

Acetobromglucose (Karrer) 659.
Acetokresotinsäure (Farbwerke) 619*.
Acetol, Verh. gegen Zuckerreagenzien (Milius, Schoorl) 896.
Aceton, Vork., im Daturaöl (Ssiwolobow) 227. — Kompressibil. (Richards, Shipley) 643. — Dichte etc. (Bramley) 127. — Dampfdichte (Blackman) 714. — spezif. Wärme (Bramley) 476. — u. Wundenbehandl. (Heinen) 27. — Nachw., im Harn (Sammet) 33. — Best., in Systemen mit CH_3OH, Wasser, KF etc. (Frankforter, Cohen) 603; im Harn (Lang) 1180. — Na-Verb. (Farbenfabriken) 288*. — Hydrazon (Staudinger, Gaule) 881. — Verb., mit Chlorphenol (Bramley) 474.
Acetonylnitrobenzoesäure (Borsche, Stackmann etc.) 1004.
Acetophenon, u. Licht (Cohen) 655. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — Biphenylenhydrazon (Blom) 1007. — Hydrazon (Staudinger, Gaule) 881.
Acetoxy . . ., s. a.: *Oxy . . .*
Acetoxynaphthochinon (Dimroth, Schultze) 138.
Acetyl . . ., s. a.: *Aceto . . . u. die betreffende Stammsubstanz.*
Acetylaceton, Verbb., mit Fe u. Pyridin (Weinland, Bässler) 493.
Acetylaminodiphenylamin (Borsche, Stackmann etc.) 1005.
Acetylbenzoyldiazomethan (Staudinger, Gaule) 882.
Acetylbuttersäure (Harries, Neresheimer) 994.
Acetylbutyrolacton, aus Bixin (Rinkes, v. Hasselt) 390.
Acetylcellulose, Formlinge daraus (Knoll, Chem. Fabr.) 361*. — s. a.: *Cellulose, Serikose L.*
Acetylcöruellagsäure (Bleuler, Perkin) 569.
Acetyldiazoessigsäure, Methylester (Staudinger, Gaule) 882; (Staudinger, Becker etc.) 892.
Acetyldibenzoylmethan, isomere Ketoformen; Ketoenolisomerie; F., u. Glassorte, u. Alkaligehalt etc. (Dieckmann) 801.
Acetyldiindolyl, s.: *Cycloacetyldiindolyl.*
Acetylen, Ausdehnungskoeff. (Leduc) 973. — Spektr. einer Acetylenflamme (Coblentz, Emerson) 1113. — Verbrenn., durch disruptive elektr. Entladung (Thornton) 371. — u. Metalle (Ostwald) 437. — u. Pt (Mylius, Hüttner) 436. — u. Chromosalze; Redukt. zu Äthylen (Traube, Passarge) 550. — u. Na-Aceton (Farbenfabriken) 288*. — Überführ., in Aldehyd (Farbwerke) 244*; in Essigsäure (Farbenfabriken) 245*. — Best., colorimetr., u. Best. v. Wasser (Weaver) 603; (Schulze) 845.
Acetylflavellagsäure (Bleuler, Perkin) 569.
Acetylglutarsäure (Harries, Neresheimer) 993.
Acetylkresotinsäure, Chlorid (Wolffenstein) 117*.
Acetylnitrodiphenylamin (Borsche, Stackmann etc.) 1005.
Acetylnitrophenylmalonsäure, Ester (Borsche, Stackmann etc.) 1005.
Acetylsalicylsäure, Homologe, Chloride (Wolffenstein) 117*. — s. a.: *Aspirin.*
Acidimetrie, s. a.: *Maßanalyse.*
Acidose, s.: *Harn.*
Aconitsäure (Verkade) 559. — Redukt., katalyt. (Böeseken) 126. — Ag-Salz, Ammoniakat (Bruni, Levi) 640.
Acridinfarbstoffe, s.: *Farbstoffe.*
Acridonium, Salze, Chromoisomerie (Hantzsch) 818.
Acrolein, Bldg., bei der Oxydation v. Leinsamenöl u. Linolensäure (Salway) 123.
Acrylsäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1141.
Acyl . . ., s. a.: *Acetyl . . ., Benzoyl . . . etc.*
Additionsverbindungen, organ. (Giua) 7.
Adrenalin, Vork., im Senso (Shimizu) 749; in fötalen Nebennieren (Lewis) 745. — Gehalt, der Suprarenalkapseln bei Bubonenpest (Ragazzi) 156. — u. Titansäure (Denigès) 959. — Gewöhnung (Biberfeld) 832. — u. Herz (Asher) 830. — Wrkg., u. Emetin (Pick, Wasicky) 832; bei Hunden (Cosentino) 502. — u. Mikroorganismen (Ehrlich) 411. — Best., colorimetr. (Johannessohn) 959.
Adsorption (Mecklenburg) 446. — u. Oberfläche, u. Dispers. (Kühn) 865. — durch 2 Adsorbenzien (v. Georgievics) 298. — durch Kohle (Gustavson) 302.
Ägyptischblau (Bock) 357.
Äpfel, Zus. (Rubner) 939.
Äpfelsäure, Extraktion der wäss. Lsg. (Pinnow) 954. — Salze (Pickering) 304.
Aerobakter, s.: *Bakterien.*
Äthan, Best., in Gasolin (Burrel, Frank etc.) 855.
Äthanolamin, Schicksal im Tierkörper (Guggenheim, Löffler) 110.
Äther, Bldg., Kinetik (v. Halban, Gast) 556. — s. a.: *Äthyläther, Narkose.*
Ätherbernsteinsäureaminonitrotolan (Ruggli) 800.
Ätherische Öle (Schimmel) 1015. — u. Darm (Muirhead, Gerald) 504. — Best., nephelometr., kleiner Mengen (Woodman, Gookin etc.) 164. — Jodzahl; Best., in Likören (Marcille) 849; (Ron-

net) 850. 851; (Muttelet) 850; (Bonis) 850; (Rocques) 851. — aus Cinnamonum Oliveri (Hargreaves) 1149. — aus Datura Stramonium (Ssiwolobow) 227. — s. a.: *die einzelnen Öle.*
Äthoxy, s. a.: *Oxy . . ., Äther . . .*
Äthoxyaminobenzoesäure, u. Acetylverb. etc. (Friedländer) 264. 265.
Äthoxyanilidomethylenbenzoylessigsäure, Äthoxyanilid (Dains, O'Brien etc.) 1027.
Äthoxyanilidomethylenmalonsäure, Ester (Dains, O'Brien etc.) 1028.
Äthoxycyanphenylthioglykolsäure (Friedländer) 265.
Äthoxyoxythionaphthen (Friedländer) 264.
Äthoxyphenylthioglykolcarbonsäure (Friedländer) 264.
Äthoxypyridin (Tschitschibabin, Rjasanzew) 229.
Äthyl . . ., s. a.: *Diäthyl etc.*
Äthyläther, Darst., u. Phosphorsäure (Hofmann, Josephy) 113*. — Dampfdichte (Blackman) 714. — u. Bzl. (Hildebrand) 1101. — Halogenessigsäurelsgg. darin, u. Licht (v. Euler) 313. — Äther pro narcosi (Schenk) 345. — Ätherate der Mg-Halogenide (Domanitzki) 313. — s. a.: *Narkose.*
Äthylalkohol, Vork., im Daturaöl (Ssiwolobow) 227. — Darst., aus Holz (Cohn) 285. — Kompressibil. (Richards, Shipley) 643. — Dampfdichte (Blackman) 714. — Interferenz im Röntgenbild (Debye, Scherrer) 1105. — Viscos. (Tower) 556. — Gemisch mit Wasser; Kp. u. Kondensierungsp. (Evans) 249. — Oxydation durch $KMnO_4$, u. $SnCl_2$ (Doroschewski, Pawlow) 217. — in Eisengefäßen gelagerter, Entfärbung (Popesco) 611. — u. Peroxydase (Bach) 744. — u. Farbensehen (Schulz) 152. — u. das Herz (Fischer) 503. — u. Tuberkulose (Orth) 513. — Säuerung, durch Essigsäurebakterien (Janke) 192. — Best., in Ggw. v. Phenol (Ehrlich) 241. — s. a.: *Alkohole, Spirituosen.*
Äthylamin, Darst., aus Nitroäthan (Krause) 791. — u. Cr-Salze, Äthylaminochromverbb. (Mandal) 309.
Äthylaminoanthrachinon, Acetylverb. (Farbwerke) 42*.
Äthylaminochromverbindungen, s.: *Chrom.*
Äthylaminomethylbenzimidazol (Maron) 706*.
Äthylaminonaphthalinsulfosäure (Farbenfabriken) 1097*.
Äthylaminonitroanthrachinon (Farbwerke) 42*.
Äthylbenzalhydantoinacetat (Johnson, Bates) 817.
Äthylbenzofulven, Spektr. (Courtot) 1024.
Äthylbenzol, u. Königswasser (Datta, Fernandes) 1133.
Äthylbenzolsulfochloramid (Dakin, Cohen etc.) 1048.
Äthylbenzoyloxypiperidin (Emmert) 116*.
Äthylbenzylhydantoinacetat (Johnson, Bates) 816.
Äthylbleicarbonat (Grüttner, Krause) 311.
Äthylbromid, Dampfdichte (Blackman) 714. — Darst. (Holt) 5. — Ätherbldg., in alkoh. Lsg. (v. Halban, Gast) 556.
Äthylchlorid, u. Kriegschirurgie (Schulze) 513.
Äthyldiäthylcarbinbarbitursäure (Farbenfabriken) 531*.
Äthyldiäthylcarbincyanessigsäure (Farbenfabriken) 531*.
Äthyldihydrobenzofulvanol (Courtot) 908.
Äthyldihydrobenzofulven (Courtot) 908.
Äthyldimethylanilin (v. Braun, Neumann) 181. 182.
Äthyldiphenylmilchsäure (de Fazi) 13. 573.
Äthyldiphenylpropionsäure, siehe: *Äthylphenylhydrozimtsäure.*
Äthyldisulfoniummercurijodid (Rây) 123.
Äthylen, Bldg., aus Chlorjodäthylen u. Mg (Domanitzki) 313. — Darst., aus Acetylen, u. Chromosalze (Traube, Passarge) 550. — Ausdehnungskoeff. (Leduc) 973. — Polymeris.; Äthylenpetroleum (de Montmollin) 643. — Redukt., katalyt. (Böeseken) 126. — u. Pt (Mylius, Hüttner) 436. — Verbrenn., durch disruptive elektr. Entladung (Thornton) 371.
Äthylenbisäthylmethylphenylammoniumbromid (Wedekind, Mayer) 11.
Äthylenbromid (Norris, Watt etc.) 557; (Prideaux) 1113.
Äthylenchlorid, u. Bzl., Lösl. (Hildebrand) 1101.
Äthylendiamin, Chlorat (Datta, Chondhury) 565.
Äthylenglykol (Norris, Watt etc.) 557. — als Glycerinersatz (Bachem) 1062. — Galaktosid (Burquelot, Bridel etc.) 734.
Äthylenpetroleum, s.: *Äthylen.*
Äthylensulfoessigsäure (Tiberg) 1117.
Äthylensulfoxyessigsäure (Tiberg) 1117.
Äthylenthioglykolsäure, u. komplexe Pt- u. Cu-Verbb. etc. (Tiberg) 1117. 1118.
Äthylentricarbonsäure (Böeseken) 126.
Äthylenverbindungen, s.: *Verbindungen, ungesättigte.*
Äthylhydrocuprein, s.: *Optochin.*
Äthylidentrimethylen (Filipow) 218.
Äthyljodid, Dampfdichte (Blackman) 714. — u. Äthylacetat, Lösl. (Hildebrand) 1101. — u. Na-Phenylthiourazol (Chandler, Acree) 563.
Äthylmethyl . . ., s. a.: *Methyläthyl . . .*

Äthylmethylpropylcarbinbarbitursäure (Farbenfabriken) 531*.
Äthylnitrit, Umwandl., in Nitroäthan (Neogi, Chowdhuri) 996.
Äthylnorkodein, s.: *Isodionin.*
Äthylnormophin (v. Braun) 18.
Äthyloxypiperidin (Emmert) 116*.
Äthylphenylcarbinol, u. Camphersäureanhydrid (Mascarelli) 15.
Äthylphenylhydrozimtsäure (de Fazi) 14.
Äthylphenylzimtsäure (de Fazi) 13. 573.
Äthylphosphinsäure, Ester, Atomrefrakt. des P (Arbusow, Iwanow) 309.
Äthylpyridin (Tschitschibabin, Rjumschin) 147.
Äthylsemicarbazinopropionat u. -dipropionat (Bailey, Mikeska) 1144.
Äthylsulfid, u. HgJ_2, u. C_2H_5J (Rây) 645.
Äthylthioglucosid, u. Tetraacetylverb. (Schneider, Sepp) 735.
Äthylthiolkohlensäure, Iminoäthylester (Knorr) 564.
Äthylthioschwefelsäure, Na-Salz, u. $Hg(CN)_2$ (Gutmann) 86.
Äthylxanthogenbenzoesäureanhydrid (Richter) 91.
Äthylxanthogenbenzolsulfosäureanhydrid (Richter) 91.
Äthylxanthogenessigsäureanhydrid (Richter) 91.
Äthylxanthogenphosphorsäureanhydrid (Richter) 91.
Äthylxanthogensäure, Salze, u. Pyridin (Dubsky) 218.
Äthylxanthogenschwefligsäureanhydrid (Richter) 91.
Ätzkalk, s.: *Calciumoxyd.*
Agar, Wiedergewinn. (Serger) 671. — Farbenreakt. (Rakusin, Braudo etc.) 428. — Pferdefleischagar, u. Bakteriendiagnostik (Geilinger) 78.
Agglomeratkugeln (Brackelsberg) 703.
Agglutination (Serkowski) 664. — Technik (Schiemann) 852. — spezif., u. Salze (Lange) 273. — s. a.: *Bakterien, Immunserum etc.*
Agglutinine, agglutinogene Substanz der Hefezelle (Lichtenstein) 824.
Aggregatzustand, s. a.: *Fest, Flüssigkeiten, Gase.*
Agrikulturchemie, landwirtschaftl. Problem, u. der Krieg (Lo Priore) 106. — Landwirtschaft, in Italien, u. der Krieg (Bordiga) 106. — Tätigkeit der landw.-chem. u. Lebensmittel-Untersuchungsanstalt Bregenz (Winsauer) 678. — s. a.: *Boden, Düngung, Pflanzen.*
Ahornsirup, Analyse (Snell) 161; (Snell, Mc Farlane etc.) 241.
Akkaroid, s. a.: *Harze.*
Aktivität, s. a.: *Radioaktivität, Rotation.*
Akustik, u. Mechanik (Lichtenecker) 711.
Alanin, im Polypeptid aus Sericin (Harries, Stanford) 994. — u. Sulfochloramide (Dakin, Cohen etc.) 1048. — u. Aminosäuregehalt des Blutes (Bang) 99. — u. Bldg. v. Harnstoff in der Leber (Löffler) 583.
Alaun, u. Nekrose des Zahnfleisches (Duschkow-Kessiakoff) 946.
Albit, Röntgenogramm (Rinne) 543.
Albumin, s. a.: *Ovalbumin, Eiweiß.*
Albuminurie, Vortäuschen (Hollande, Lepeytre etc.) 848. — bei Pneumothorax (Gwerder, Benzler) 1181. — s. a.: *Harn.*
Albumose, s.: *Pepton.*
Alcaloida composita opii 418.
Alchemie, Zeitalter v. J. I. u. I. Hollandus (v. Lippmann) 1100.
Alcopon 418.
Aldamine, Chromoisomerie u. Chromotropie der Säureadditionsprodd. (Ismailski) 251.
Aldehyd, s.: *Acetaldehyd.*
Aldehyde (Badische) 530*. — u. Acenaphthen (de Fazi) 567. — Oxime, u. Indol, u. S (Baudisch) 183; u. Oxanthron (Baudisch) 184. — aliphat., Semicarbazone, Nitrophenylhydrazone etc. (Harries, Oppenheim) 992. — arom., Nachw. (Pooth) 522.
Aldehydin (Pictet, Stehelin) 493.
Aldehydobenzophenoncarbonsäure (Chem. Fabr. Griesheim) 618*.
Aldol, s.: *Acetaldol.*
Aldosen, u. Acenaphthen (de Fazi) 568.
Aldoxime, s.: *Aldehyde, Oxime.*
Algen, Verwend., in der Pharmazie (Piorkowski) 158. — der Sandfilter, u. Reinig. v. Wasser (Diénert, Gizolme) 775.
Alizarin (Chem. Fabr. Griesheim) 117*. — — Absorpt.-Spektr. (Meek, Watson) 659.
Alizarinbordeaux, Absorpt.-Spektr. (Meek, Watson) 659.
Alizarincyanin, Absorpt.-Spektr. (Meek, Watson) 659.
Alizarinrotfärberei, s.: *Färberei.*
Alizarinsulfosäure, u. Salze (Kolthoff) 278.
Alk . . ., s. a.: *Äth . . ., Meth . . . etc.*
Alkali . . ., s. a.: *Kalium . . ., Natrium . . . etc.*
Alkaliflammen, s.: *Flammen.*
Alkalimetalle, Spektr. (Stark) 874. — u. Stromschwankungen in Vakuumröhren (Elster, Geitel) 542. — Best., im Trinkwasser (Wagenaar) 423.
Alkalitetroxyde (Traube) 548.
Alkaloide, Darst., u. der Krieg (Dott) 1081. — Veredlung (Cohn) 661. — u. Hefegär. (Somogyi) 1050. — nichtoffizinelle (Merck) 1183. — Nachw. (Filippi) 604; u. Fluorescenz (Heller) 1049. — mit

Phenolcharakter, u. Titansäure (Denigès) 959. — des Opiums, Wrkg., auf die Nerven (Macht, Johnson etc.) 831. — aus Narcissus pseudonarcissus (Keegan) 1167. — der Brechwurzel (Karrer) 920. — Chinaalkaloide, opt. Aktivität (Montemartini, Bovini) 496; Abbau (Kaufmann, Rothlin etc.) 1164; u. Streptokokken (Morgenroth, Tugendreich) 506. — Cinchonaalkaloide, Umwandl. in ihre Toxine (Biddle) 819.
Alkohol, s.: *Äthylalkohol, Gärung etc.*
Alkohole (Badische) 530*. — u. Polarisation v. Metallen (Isgaryschew) 211. — u. HCl, u. HBr (Norris, Watt etc.) 556. — u. Aldehydalkoholate (Willcox, Brunel) 1114. — u. Urease (Onodera) 1168. — mehrwert., Oxydation durch $KMnO_4$ (Doroschewski, Pawlow) 217. — racem, Spaltung (Mascarelli, Deliperi) 15. 390. — Alkoholate (Farbwerke) 438*.
Alkoholische Getränke, s.: *Spirituosen.*
Alkylmagnesiumhaloide, s.: *Organomagnesiumverbindungen.*
Allantoinsäure, Verb., mit H_2O_2 (Stoltzenberg) 452.
Allgemeine Chemie, Arbb. v. Ramsey (Grossmann) 784.
Allinante (Meyer) 403.
Allochrysoketon (Schaarschmidt) 323; (Schaarschmidt, Irineu) 324.
Allotropie, Theorie (Terwen) 296. — v. Metallen (Benedicks) 374.
Alloxan, u. Diazoessigester (Calcagni) 646. — Verb., mit H_2O_2 (Stoltzenberg) 452.
Alloxanthin (Thunberg) 174. — spezif. Leitfäh. (Calcagni) 646.
Allylalkohol, u. wäss. HCl (Norris, Watt etc.) 557.
Allylbromid (Norris, Watt etc.) 557. — Ätherbldg. in alkoh. Lsg. (v. Halban, Gast) 556.
Allylchlorid (Norris, Watt etc.) 557.
Allylcyannormorphin (v. Braun) 18.
Allyldihydronorkodein (v. Braun) 19.
Allylhippursäure (Sörensen) 1144; (Hammarsten) 1145.
Allylmalonsäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1142.
Allylmenthanol (Saizew) 387.
Allylmenthen (Saizew) 387.
Allylmethylcyclohexanol (Saizew) 387.
Allylmethylcyclohexen (Saizew) 387.
Allylnorkodein (v. Braun) 19.
Allylnormorphin (v. Braun) 18.
Allylsenföl, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Arsanilsäure (Thoms) 860*.
Aloin, Mol.-Gew. (Seel, Kelber) 1152. — s. a.: *Nataloin.*
Alphitit (Salomon) 1065.
Aluminium, Spektr. (Meißner) 634; u. elektr. Feld (Wendt, Wetzel) 459. — Röntgenspektr. (Siegbahn, Stenström) 549. — Veredlung, u. Zn (v. Deventer) 459. — u. HNO_3 (Seligman, Williams) 874. 1198. — u. Hg-Salze (Minovici, Grozea) 109. — u. Darst. v. Pyridinhomologen nach Ladenburg (Tschitschibabin, Rjumschin) 147. — Blech (Pfretzschner) 208*. — Gefäße (Koczirz) 784. — Best., als Oxyd (Blum) 692.
Aluminiumalkoholate, s.: *Alkohole.*
Aluminiumbromid, u. SO_2 (Ephraim, Kornblum) 722.
Aluminiumcarbid (Ruff, Jellinek) 1110.
Aluminiumchlorid, aus ölhaltigen Rückständen (Gulf Refining Company) 706*.
Aluminiumfluorid, u. Verb., mit NaF (Humann, Teisler) 616*.
Aluminiumhydroxyd, Sol, Gestalt (Dießelhorst, Freundlich) 45.; Koagulationsgeschwind.; Adsorpt. v. Salicylat-, Pikration etc.; Zähigkeit (Gann) 50.
Aluminiumjodid, Verb., mit SO_2 (Ephraim, Kornblum) 722.
Aluminiumlegierungen, mit Be (Oesterheld) 983.
Aluminiumnitrat, Osmose (Bartell, Hoeker) 630. — Hydrate (Seligman, Williams) 637.
Aluminiumnitrid, Synthese, u. Druck (Stähler) 897.
Aluminiumoxyd, Verh. bei hohen Tempp. (Ruff, Lauschke) 969. — u. O (Milbauer) 1110. — u. CoO; gefärbte Aluminate (Hedvall) 1112. — in Seifen (Schaal) 613. — Verbb., mit CaO u. MgO (Rankin, Mervin) 983.
Amalgame, K-, Rb-, Sr-, Ba-Amalgame, Konfiguration (Pfeiffer) 839.
Amarantus atropurpureus, Keimung (Kuhn) 826.
Ameisensäure, Vork., im Daturaöl (Ssiwolobow) 227. — Bldg., aus Bixin (Rinkes, v. Hasselt) 390; aus ozonisiertem Kautschuk (Harries, Fonrobert) 478. — Darst., period., v. CO daraus (Morgan) 313. — Oxydation durch $KMnO_4$ (Doroschewski, Pawlow) 217. — u. katalyt. Redukt. mittels Pt (Böeseken, Bilheimer) 171. — Ag-Salz, Ammoniakate (Bruni, Levi) 640. — Chromosalz (Traube, Goodson) 550. — Ferrisalz (Barbieri) 642. — Molybdylsalze; Verb., mit Hexamethylentetramin (Barbieri) 724. — Vanadinsalze (Barbieri) 641.
Amethyst, Krystallogr. (Liebisch) 768.
Amide, s.: *Säureamide.*
Amidoschweflige Säure, u. NH_4-Salz (Ogawa, Aoyama) 979.
Amine, Säureadditionsprodd., Benennung

als „Wasserstoffchloride", „Methyljodide" etc. (Ismailski) 252. — v. Doppelsalzen (Spacu) 579. — sek. u. tert., Abbau durch Hefen u. Schimmelpilze (Ehrlich) 411. — tert., sterische Hinderung (v. Braun) 53. — aliphat., Darst., Nitroalkylen (Krause) 790. — arom., aus Bldg., durch Ersatz des Halogens, u. Ni (Wibaut) 380.
Amino, Verbb., optisch-aktive (Vlahuta) 88.
Aminoacetophenon, Verbb., mit Polynitrokörpern (Giua) 7.
Aminoäthylalkohol, Vork., im Gehirnlecithin (Darrah, Mc Arthur) 827. — u. Bldg. v. Zucker bei Diabetes (Cremer, Seuffert) 1045.
Aminoäthylbenzimidazol (Maron) 707*.
Aminoanthrachinon, u. Chlorbenzaldehyd (Kalischer, Mayer) 813.
Aminoanthrachinoncarbonsäure (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 292*.
Aminoanthrachinonsulfosäure (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 292*.
Aminoarsenobenzoesäure, Biol. (Sieburg) 190.
Aminoazobenzol, u. Vitalfärbung (Skraup) 823.
Aminobenzalanilin, u. Chloranthrachinon (Kalischer, Mayer) 814.
Aminobenzaldehyd, u. Chloranthrachinon (Kalischer, Mayer) 813.
Aminobenzarsinsäure, Biol. (Sieburg) 189. 190.
Aminobenzoesäure, Ionisationskonstante (Adams) 1103. — Lösl., in Salzlsgg. (Euler) 1121. — Redukt., katalyt. (Houben, Pfau) 1014. — Ester, u. Isäthionsäure (Salkowski) 790.
Aminobenzoesäurediazonaphthol, u. Bisulfitverb. (Woroshzow) 260.
Aminobenzoesäurediazonaphthylamin, u. $NaHSO_3$ (Woroshzow) 260.
Aminobenzolazoäthylaminonaphthalin (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr.) 293*.
Aminobenzophenon, u. KOH (Montagne) 1021.
Aminobenzoylaminonaphtholsulfosäure, u. Darst. v. grünen Trisazofarbstoffen (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr.) 437*.
Aminobenzylphenylhydrazin, u. Phenylharnstoffverb. etc. (Franzen, v. Fürst) 792.
Aminobrom . . ., s. a.: *Bromamino* . . .
Aminobrombenzophenon, u. KOH (Montagne) 1021.
Aminobromoxyvalerolacton, Benzoylverb. (Hammarsten) 1145.
Aminobromtoluolsulfaminoanthrachinon (Ullmann, Eiser) 733.
Aminocarvacrol (Puxeddu) 471.
Aminochlorbenzophenon, u. KOH (Montagne) 1021.
Aminochlorkresol (Kehrmann) 86.
Aminocyanstilben (Kauffmann) 385.
Aminocyanzimtsäure, Ester (Kauffmann) 385.
Aminodiäthylbenzylamin, u. Farbstoffe daraus (Noelting, Kregczy) 1127.
Aminodibromanthrachinon (Ullmann, Eiser) 733.
Aminodibromvaleriansäure, Benzoylverb. (Hammarsten) 1145.
Aminodimethoxynaphthalin (Fischer) 811.
Aminodimethoxytoluol (Majima, Okazaki) 175.
Aminodimethylpyrrolcarbonsäure, Ester, Verseif. (Korschun) 914; (Korschun, Gounder) 917.
Aminodimethylpyrroldicarbonsäure, Ester, Verseif. (Korschun) 915.
Aminodinitropyridin (Tschitschibabin, Rasorenow) 16.
Aminodioxychinolin (Farbwerke) 41*.
Aminodioxynaphthalin (Fischer) 808.
Aminodioxyphenanthrenchinon (Mukherjee, Watson) 657.
Aminodioxyvaleriansäure (Hammarsten) 1144. 1145.
Aminodiphenoxyanthrachinon (Ullmann, Eiser) 731.
Aminodipropionsäure, Nitril (Dubsky) 63.
Aminoglycerin, Verb., mit $HgCl_2$ (Börner) 439*.
Aminoglyoxalinacrylsäure, Benzoylverb. (Pyman) 266.
Aminoguanidin, Giftwrkg. (Garino) 1047.
Aminoisobuttersäure, Nitril (Dubsky, Wensink) 172.
Aminoisophthaläthylestersäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Aminoisophthalmethylestersäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Aminoisophthalsäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Aminokresol, Methyläther, Acetylverb. (Friedländer) 265.
Aminomalonsäure (Haas) 584.
Aminomethoxybenzoesäure (Friedländer) 265.
Aminomethylanthrachinon, u. Alkoholate (Farbenfabriken) 440*.
Aminomethylhydrindon (v. Braun, Heider) 178. 179.
Aminomethylindandion (v. Braun, Heider) 178.
Aminomethylisonitrosohydrindon, Acetylverb. (v. Braun, Heider) 180.
Aminonaphthalindisulfosäure, u. Formaldehyd (Deutsch-Koloniale Gerb- u. Farbstoff-Ges.) 290*.
Aminonaphthalinsulfosäure, u. CH_2O

(Deutsch-Koloniale Gerb- u. Farbstoff-Ges.) 289*. 532*. 1096*.
Aminonaphthol, Bisulfitverb. (Woroshzow) 258. — Isobutyl-, Isopropyl-, Propyläther (Charrier) 390.
Aminonaphtholbisulfitdiazophenol (Woroshzow) 258.
Aminonaphtholdisulfosäure, u. diazotierter Aminophenyläther (James, Cook) 1009.
Aminonaphthsultam (Zincke) 805.
Aminonitroanthrachinon, Acetylverb. (Farbwerke) 42*.
Aminonitrobenzylanilin, u. Acetylverb. (Reich, Ghazarian) 738.
Aminonitrodimethoxytoluol (Majima, Okazaki) 176.
Aminonitropyridin (Tschitschibabin, Rasorenow) 16.
Aminonitrotolan (Ruggli) 800.
Aminonitroverbindungen (Pomeranz) 457.
Aminooxybenzoesäure (Friedländer) 265.
Aminooxymethoxynaphthalin(Fischer)810.
Aminooxynaphthalinsulfosäure, Verwend. zur Darst. von Entwicklerfarbstoffen (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr.) 440*. — Trisazofarbstoffe daraus (Farbenfabriken) 291*. 533*.
Aminooxyphenylarsinsäure, Biol. (Sieburg) 189.
Aminooxypiperidon, Benzoylverb. (Hammarsten) 1145.
Aminophenäthylamin, Acetylverb. (Maron) 706*.
Aminophenanthrenchinon, Benzoyl-, Phthalylverb. etc. (Mukherjee, Watson) 658.
Aminophenol, Bldg., bei intravenöser Injekt. v. Salvarsan (Sieburg) 190. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134.
Aminophenoldiazonaphthol, u. Bisulfitverb. (Woroshzow) 260.
Aminophenoldiazonaphthylamin, u. $NaHSO_3$ (Woroshzow) 260.
Aminophenolschwefelsäure, Bldg., nach Salvarsaninjekt. (Sieburg) 190.
Aminophenyläther, u. Diazoniumsalz; Überführ. in Diazofarbstoffe (Jones, Cook) 1009.
Aminophenyläthylamin, Acetylverb., Nitrobenzoylderivat (Maron) 707*.
Aminophenyläthylaminobenzimidazol (Maron) 707*.
Aminophenylarsinsäure, Biol. (Sieburg) 189. — Farbstoffe daraus (Noelting) 1131.
Aminophenylchinolincarbonsäuremethylschweflige Säure, Salze (Farbwerke) 40*.
Aminophenyldinaphthylmethan (Magidson) 129.
Aminophenylessigsäure, u. Na-Toluolsulfochloramid (Dakin) 1142.
Aminophenylhydrazin, Acetylverb., Brenztraubensäurehydrazon etc. (Franzen, v. Fürst) 794.
Aminophenylmercaptan, u. Aldehyde (Claasz) 142.
Aminopiperidinobenzoesäure, Nitril (Borsche, Stackmann etc.) 1005.
Aminopiperidinochlorbenzoesäure, Nitril (Borsche, Stackmann etc.) 1005.
Aminopropionsäure, Nitril (Dubsky) 63.
Aminopropyläthylsulfid (Mylius) 1116.
Aminopropylmercaptan (Gabriel) 1163.
Aminopropylmethylsulfon (Mylius) 1116.
Aminopyridin, Nitrier. (Tschitschibabin, Rasorenow) 15. — Diazotier. (Tschitschibabin, Rjasanzew) 228. — u. Aldehyde (Fischer, Steinhäuser etc.) 740.
Aminosäuren, Gehalt der Samen, u. Keimung (Zlataroff) 332; des Magen- u. Dünndarminhalts, u. vegetabil. Ernährung (Agnoletti) 1043. — Darst. (Sörensen) 1144; (Hammarsten) 1144. — Lösl., u. Neutralsalze (Pfeiffer, Würgler) 1120. — Verh., im Organismus (Lo Monaco) 22. — u. Bldg. der Seide in Larven v. Bombyx mori (Pigorini) 503. — Resorption u. Assimilation (Bang) 99. — Formoltitrier. (Clementi) 201. — Best., im Blut (Amann) 430. — sek., opt.-aktive (Fischer, v. Mechel) 378.
Aminosalicylaldehyd, Phenylhydrazon (Puxeddu) 471.
Aminoterephthalmethylestersäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Aminoterephthalsäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Aminotetrazotsäure, u. Hefeernährung (Bokorny) 410.
Aminothiobiazolthiomethan (Busch) 727.
Aminothiolameisensäure, Ester (Knorr) 564.
Aminothiophenolsulfosäure (Rassow, Döhle) 395.
Aminothymol (Puxeddu) 471.
Aminotoluolsulfaminoanthrachinoncarbonsäure (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr.) 292*.
Aminotoluolsulfaminoanthrachinonsulfosäure (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr.) 292*.
Aminotriazol, Diazoderivate (Morgan, Reilly) 143.
Aminotrichloräthylcarbazol, Acetylverb. (Cassella) 441*.
Aminotrimethylpyrrolcarbonsäure, Ester, Verseif. (Korschun) 914; (Korschun, Gounder) 917.
Ammine, Konstitut. (Friend) 1001.
Ammoniak, Bldg., aus Nitraten, u. $CrCl_2$ (Traube, Passarge) 551. — Synthese (Zenghelis) 636; nach Haber (Mannheimer) 635. — Darst., aus Cyanamid

(Landis) 204; aus Leuchtgas (Burkheiser) 708*; u. Gichtgase (Zimmermann) 436. — Ausdehnungskoeff. (Leduc) 973. — monomolekularer, F. u. Kp. (Oddo) 372. — u. SO_2 (Ogava, Aoyama) 979. — Ausscheid., im Harn (Liotta) 1045. — Best., in organ. Substanzen (Justin-Mueller) 520; im Harn (Schenitzky) 843; nach der Borsäuremethode; Anwend. in der Brauerei (Adler) 601. — Verbb., mit CO_2 (Badische) 115*.

Ammoniakphosphate, s. a.: *Superphosphate.*

Ammonium, Salze, u. Holzkonservier. (Moll) 1088.

Ammoniumcarbonat, Hirschhornsalz, Verwend. beim Brotbacken (Murtfeldt) 103.

Ammoniumchlorid (Kaliwerke Großherzog von Sachsen, Hepke) 82*.— Darst., aus Destillationsgasen (Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges.) 114*. — System, mit $CaCO_3$ (Hofmann, Ebert) 983. — u. $FeCl_3$, Mischkrystalle (Ritzel) 638. 639. — in Düngemitteln (Precht) 43*. 862*; (v. Seelhorst) 594.

Ammoniumchloropalladat (Scagliarini, Ceroni) 643.

Ammoniumisopolyvanadinat (Rosenheim) 990.

Ammoniumjodid, Lösl. (Smith, Eastlack) 979.

Ammoniummagnesium . . ., s.: *Magnesiumammonium . . .*

Ammoniummolybdänat (Rosenheim) 988. — u. Zuckerarten (Kolthoff) 694.

Ammoniumnickelparawolframat (Rosenheim) 989.

Ammoniumnitrat (Wülfing, Dahl) 860*. — Osmose (Bartell, Hocker) 630.

Ammoniumparamolybdänat (Rosenheim) 988.

Ammoniumparawolframat (Rosenheim) 989.

Ammoniumpermutit, s.: *Permutit.*

Ammoniumphosphat, Darst. (Hilbert) 288*.

Ammoniumpolyvanadinat (Rosenheim)990.

Ammoniumsilicat (Schwarz) 980.

Ammoniumsulfat, Darst. (Precht) 80*; Giftigkeit der Gase (Leybold) 1055. — als N-Quelle f. Hefe (Bokorny) 273.

Ammoniumtetramolybdänat (Rosenheim) 988.

Ammoniumtrithionat (Ogawa, Aoyama) 979.

Ampangabit (Waites) 1186.

Ampelopsidin (Willstätter, Zollinger) 1157.

Ampelopsin (Willstätter, Zollinger) 1157.

Ampferwurzel (Jumeau) 236.

Amphibien, Physiol. (Adler) 149.

Amphibolit, Röntgenogramm (Haga, Jaeger) 450.

Ampullen, f. Jod (Vicario) 167.

Amyl . . ., s. a.: *Stärke, Isoamyl . . .*

Amylalkohol (Willcox, Brunel) 1114. — Dampfdichte (Blackman) 714. — u. HCl (Norris, Watt etc.) 557. — u. Gerbersche Acidobutyrometrie (Orla-Jensen) 76.

Amylasen, Gehalt, der Samen v. Vicia Faba (Blagowjeschtschenski) 231. — aus Aspergillus oryzae (Sherman, Tanberg) 1042. — Pankreas-, Malzamylase etc., u. Stärke (Sherman, Baker) 1124; u. lösl. Stärke; Bldg. v. Glucose (Sherman, Punnet) 1124. — s. a.: *Diastase, Enzyme.*

Amylbromid (Norris, Watt etc.) 557.

Amylchlorid (Norris, Watt etc.) 557.

Amylen, Trenn., v. Isopren (Ostromysslenski) 307.

Amylose (Biedermann) 406.

Amylum, s.: *Stärke.*

Anaeroben, s. a.: *Mikroorganismen.*

Analyse, Anwend. des petrograph. Mikroskops (Wright) 1071. — s. a.: *Gas-, Maßanalyse etc.*

Analytische Chemie (Kindscher) 770. — Anwend. v. Diagrammen bei chem. Berechnungen (Deming) 238.

Ananaswein, Enzyme (Fouqué) 154.

Anaphylaxie (Lo Bianco) 26; (Leyton, Leyton etc.) 667. — gegen X-Strahlen (Bergonié) 340; (Richet) 341. — durch Diglycylglycin (Zunz, Diakonoff) 1170. — Reaktt. des Meerschweinchendarms; u. Imidazolyläthylamin (Massini) 747; (Friedberger) 747.

Anethol, Polymere (Puxeddu, Scaffidi) 1146. — u. H_2SO_4 (Sieburg) 200.

Angelicaöl, Jodzahl (Marcille) 849.

Anglesit (Jaeger, Haga) 451; (Kraus, Peck) 950.

Anhydroacetaminoterephthalsäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.

Anhydrodiacetylvaleriansäure, Methylester, Semicarbazon, Phenylhydrazon etc. (Harries, Adam) 14.

Anhydrodiphenyldulcit (Paal) 652.

Anhydrokollidinbernsteinsäure (Lutz) 216.

Anhydrolutidinbernsteinsäure (Lutz) 216.

Anhydropicolinbernsteinsäure (Lutz) 216.

Anhydrotrimethylemetin (Karrer) 923.

Anilide (Klemenc) 175. — halogensubstituierte, Polymorphismus (Chattaway, Clemo) 8.

Anilidoaminobenzochinon (Farbwerke) 118*.

Anilidoaminochlorbenzochinon (Farbwerke) 117*. 118*.

Anilidobenzothiazol (Rassow, Döhle etc.) 394.

Anilidochloranilidochinon (Farbwerke) 118*.
Anilidomethylenmethylphenylpyrazolon (Dains, O'Brien etc.) 1027.
Anilidonaphthsultamchinon (Zincke) 806.
Anilin, Bldg., aus Chlorbenzol, u. Ni (Wibaut) 380. — Dichte etc. (Bramley) 128. — Überführungszahl v. $AgNO_3$ darin (Ssachanow, Grünbaum) 305. — alkoh. Lsg., Lichtabsorpt., u. Konz. (Baly, Tryhorn) 120. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Dinaphthylmethanderivv. (Magidson) 129. — u. Phenoläther (Klemenc) 175. — Polyvanadinat (Rosenheim) 990. — Verb., mit Chlorphenol (Bramley) 474; mit Dimethylthiochromon (Simonis, Elias) 145.
Anilincrocetin (Tunmann) 279.
Anilindiazonaphthol, Bisulfitverb. (Woroshzow) 258.
Anilindiazonaphtholsulfosäure, u. $NaHSO_3$ (Woroshzow) 261.
Anilingelb, u. Vitalfärbung (Skraup) 822.
Anilinodiammintrirhodanatochrom, s.: *Chrom.*
Anilinothiobiazolthiol, Benzyläther (Busch) 727.
Anilinothiobiazolthiomethan (Busch) 727.
Anilinschwarz (Datta, Chondhury) 565. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134.
Anis . . ., s. a.: *Methoxybenz . . ., Methoxyphen . . .*
Anisaldehyd, Bromtolylhydrazon (Chattaway, Hodgson) 472. — Dibromphenylhydrazon (Chattaway, Ellington) 473.
Anisette, s.: *Spirituosen.*
Anisöl, u. Darm (Muirhead, Gerald) 504. — Jodzahl (Marcille) 849.
Anisoin (Puxeddu, Scaffidi) 1146.
Anisotropin, s. a.: *Flüssigkeiten, anisotrope, Krystalle, flüss.*
Anisoylcarbinol, u. elektr. Leitfäh. der Borsäure (Böeseken, Hansen etc.) 168.
Anisoylpropionsäure (Hahn) 1013.
Anissäure, Ester (Kendall, Moore) 977.
Anisyldinaphthylmethan (Magidson) 129.
Ankaramit (Lacroix) 952.
Ankaratrit (Lacroix) 953. 1188.
Anorganische Industrie (v. Kéler) 284.
Anorthit, u. Forsterit, u. SiO_2 (Boeke) 687.
Anstriche, wetterfeste (Forstner) 166*. — s. a.: *Farben.*
Anthocyan, Arbeiten v. Willstätter (Truttwin) 182. — Unters.; Anthocyan der Salviaarten (Willstätter) 1153; Anthocyan der Winteraster (Willstätter, Bolton) 1154; Anthocyan der Sommeraster (Willstätter, Burdick) 1155; der Kirsche u. Schlehe (Willstätter, Zollinger) 1155; Farbstoffe der Weintraube u. Heidelbeere (Willstätter, Zollinger) 1156; Farbstoff der Petunie (Willstätter, Burdick) 1158; Mohnfarbstoffe (Willstätter, Weil) 1159; Anthocyan des violetten Stiefmütterchens (Willstätter, Weil) 1156. — u. Färbung v. Pflanzenzellen; Nachw. v. Gerbstoff etc. (Gertz) 1070.
Anthocyanidin, aus Vitis riparia (Willstätter, Zollinger) 1158.
Anthracen, u. Königswasser (Datta, Fernandes) 1134; (Datta, Chatterjee) 1134.
Anthracenblau W. R., Absorpt.-Spektr. (Meek, Watson) 659.
Anthracensulfosäure (Sircar) 1129.
Anthrachinon, Darst. (Farbwerke) 208*. — u. Hydrochinon; Chinhydron (Lifschitz) 900. — Arylhydrazone, Hydrolyse (Charrier) 575. — Chlorderivv. (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 289*. — Kondens.-Prodd. (Farbwerke) 440*. 781*. — s. a.: *Farbstoffe.*
Anthrachinonacridon (Kalischer, Mayer) 814.
Anthrachinonaldehyd (Chem. Fabr. Griesheim) 618*.
Anthrachinonazid (Schaarschmidt) 486; (Gattermann, Ebert) 910.
Anthrachinonazohydroxylamid (Gattermann, Ebert) 910.
Anthrachinondisulfid (Farbwerke) 42*.
Anthrachinonimidfarbstoffe, u. Indigoide (Claasz) 920.
Anthrachinonmercaptan (Farbwerke) 42*.
Anthrachinonsulfosäure (Sircar) 1129. — Überführ. in Küpenfarbstoffe (Wedekind) 621*.
Anthrachinonylaminobenzaldehyd (Kalischer, Mayer) 813.
Anthrachinonyliminoanthrachinonacridon (Kalischer, Mayer) 813.
Anthradichinon (Dimroth, Schultze) 138.
Anthragallol, Absorpt.-Spektr. (Meek, Watson) 659.
Anthranil . . ., s. a.: *Aminobenz . . .*
Anthranilsäure, Überführ. in gelbe Azofarbstoffe (Farbwerke) 1096*.
Anthranilsäurediazonaphthol, u. Bisulfitverb. (Woroshzow) 259.
Anthranilsäurediazonaphthylamin, u. $NaHSO_3$ (Woroshzow) 260.
Anthrol (Sircar) 1129.
Antiarthryl 418.
Antikörper, s. a.: *Serum.*
Antimon, Gehalt der Gespinstfasern (v. Fellenberg) 426. — Strukturschiebung (Johnsen) 641. — X-Strahlenspektr. (de Broglie) 723. — u. H_2O_2-haltige Säuren (Salkowski) 374. — Elektroanalyse (Schoch, Brown) 1074. — Trenn., v. Sn (Welch, Weber) 554.
Antimonerze, Vork. (Krusch) 519.

Antimonit, X-Strahlenspektr. (Cermak) 866.
Antimonlegierungen, mit Sn u. Cu; Weißmetalle (Förg) 1198.
Antimonoxyd, u. O (Milbauer) 1111.
Antimonpentasulfid, Goldschwefel, Best. v. $CaSO_4$ (Wleck) 521.
Antimonsulfid (Welch, Weber) 555.
Antimontetroxyd (Milbauer) 1111.
Antimonwasserstoff, monomolekularer, F. u. Kp. (Oddo) 372.
Antimonylsilberbromidarsenobenzol, s. a.: *Nargol.*
Antipyrin, u. Entzündung des Froschmesenteriums (Ikeda) 233.
Antitoxine, s.: *Bakterien, Toxine.*
Apatit (Koechlin) 1185.
Apfelsäure, s.: *Äpfelsäure.*
Aphloin 417.
Apigenin, Vork., in Baumwollblüten (Perkin) 148.
Apiol, Ozonid (Harries, Adam) 13.
Apionol (Bargellini) 567.
Apocamphersäure (Nametkin) 254.
Apomorphin, Reaktt. (Grimbert, Leclère) 774. — u. Titansäure (Denigès) 959.
Apparate, neue, f. Laboratorien; Extraktionsapp.; Absaugevorrichtung etc. (Kippenberger) 863. — zur Abheberung v. geklärten Flüss. (Strell) 433. — zum Eindampfen (Wagenaar) 968. — zur Best. des Mol.-Gew. v. Gasen (Trinkwalter) 363. — zur Messung großer Gasmengen (Moser) 365. — Vakuumgefäß f. flüss. Gase (Mewes) 206*. — Vakuumkanne zum Aufbewahren v. flüss. Gasen (Kowastch) 859*. — zur Temperaturbest. glühender Körper etc. (Ströhlein) 624*. — zur Best. der Kompressibilität v. Lösgg. (Berkeley, Burton) 783. — zur Desinfektion (Schneidt) 167. — zur Best. der Ionen in Lsg. (Wyckoff) 967. — Abfüllapp., mit Zu- u. Ablauf (Tambach, Zutavern) 967. — aus Gußeisen, Erhöhung der Widerstandsfäh. gegen heiße Gase etc. (Wülfing, Dahl) 780*. — aus Quarzglas, f. bakteriolog. u. medizin. Zwecke (Paul) 627. — s. a.: *Absorptionstürme, Extraktionsapparate, Flaschen, Kühler, Laboratoriumspresse, Pipetten, Reaktionstürme, Standgefäße, Stative, Streudüsen, Trichter, Verdampfungsapparate etc.*
Arabinose, aus Saponin (van der Haar) 911. — Zerstörung bei der Gär. (Pellet) 1122.
Arachinsäure (Normann, Hugel) 1075. — Vork., in Harttran (v. Leent) 527.
Aragonit, s.: *Calciumcarbonat.*
Arbutin, Bldg., in Pflanzen (Ciamician, Ravenna) 21.
Arctostaphylos, Samen (Solereder) 350.
Arctous, Samen (Solereder) 350.
Argaldin (Meyer) 418.
Arginase, u. Kreatin (Clementi) 19. 40
Arginin, aus Caltha palustris (Poulsson) 826. — im Polypeptid aus Serici (Harries, Stanford) 994. — Best. (Plimmer) 1193.
Argon, u. N (Holst, Hamburger) 546.
Argulan 417; (Lüders) 158.
Arkose s.: *Gesteine.*
Arretol (Beythien, Hempel) 678.
Arsanilsäure, Thioharnstoffverbb. (Thoms 860*.
Arsedin (Zappi) 912.
Arsen, Vork. (Lincio) 518. — u. N fixierende Bodenbakterien (Greaves) 752. — tödliche Gabe f. entmilzte Mäuse (Towles) 830. — u. Nachw. v. Se (Meunier 1069. — Nachw. (Fleury) 597; nach Gutzeit, App. (Hibbert) 863; in Haut organen (Meillère) 597. — Verbb., arom (Sieburg) 189. 220; (Farbwerke) 245* (Karrer) 382.
Arsenamalgam 417.
Arsenige Säure, u. Entzündung des Froschmesenteriums (Ikeda) 233. — Ausscheid., im Organismus (Joachimoglu 409; (Salkowski) 834. — Best., in Granules (François, Lasausse) 775.
Arsenobenzoesäure, Biol. (Sieburg) 190.
Arsenobenzol, N-Derivv. (Farbwerke) 780* — Verbb., Injekt., u. Anaphylaxie (Danysz) 830.
Arsenobenzoylalanin (Sieburg) 222.
Arsenobenzoylasparaginsäure (Sieburg)222
Arsenobenzoylcholesterinester (Sieburg 222.
Arsenobenzoylglutaminsäure (Sieburg) 222
Arsenobenzoylleucin (Sieburg) 222.
Arsenobenzoylmyricylester (Sieburg) 222
Arsenobenzoylphenylalanin (Sieburg) 222
Arsenobenzoyltyrosin (Sieburg) 222.
Arsepedin (Zappi) 912.
Arsensäure, Ausscheid., im Organismus (Joachimoglu) 409; (Salkowski) 834.
Arsentrisulfid, Sol, Gestalt (Dießelhorst, Freundlich) 45; Koagulat. durch Elektrolyte (Powis) 1109.
Arsenwasserstoff, monomolekularer, F. u. Kp. (Oddo) 372.
Arsinoxydbenzoylalanin (Sieburg) 221.
Arsinoxydbenzoylasparaginsäure (Sieburg) 222.
Arsinoxydbenzoylcholesterinester (Sieburg) 222.
Arsinoxydbenzoylglutaminsäure (Sieburg) 222.

Arsinoxydbenzoylleucin (Sieburg) 222.
Arsinoxydbenzoylmyricylester (Sieburg) 222.
Arsinoxydbenzoylphenylalanin (Sieburg) 222.
Arsinoxydbenzoyltyrosin (Sieburg) 222.
Arsinsäurebenzoylalanin (Sieburg) 222.
Arsinsäurebenzoylasparaginsäure (Sieburg) 222.
Arsinsäurebenzoylcholesterinester (Sieburg) 222.
Arsinsäurebenzoylglutaminsäure (Sieburg) 222.
Arsinsäurebenzoylleucin (Sieburg) 222.
Arsinsäurebenzoylmyricylester (Sieburg) 222.
Arsinsäurebenzoylphenylalanin (Sieburg) 222.
Arsinsäurebenzoyltyrosin (Sieburg) 222.
Aryl..., s. a.: *Phenyl...*, *Tolyl...*, *Naphthyl... etc.*
Arylidiäthylaminoäthylpyrazoloncarbonsäure (Farbwerke) 531*.
Arzneimittel (Griebel) 70; (Lüders) 158. — neue 417. — geheime (Beythien, Hempel) 678. — Industrie, im Auslande (Grossmann) 1183; u. der Krieg (Carr) 1061. — Lsgg., Stabilisier. (Burmann) 344. — Verh., in Trockenampullen (Paul) 762; (Taege) 1183. — Verwend. v. Algen u. Flechten (Piorkowski) 158. — Unters. (Salkowski) 70. — Nachw., v. Citronensäure (Broeksmit) 775. — Perkolation, Fluidextrakte etc. (Lloyd) 514.
Asbest, technol. Eigenschaften (Bayer) 609.
Asensin (Kather) 74.
Asparagin, u. N-Ernährung der Hefe (Bokorny) 273. — u. Bakterien (Blanchetière) 934.
Asparaginäthylestersäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Asparaginsäure, im Polypeptid aus Sericin (Harries, Stanford) 994. — Lösl., u. Neutralsalze (Pfeiffer) 1121. — u. N-Ernährung der Hefe (Bokorny) 273. — u. Bldg. v. Harnstoff in der Leber (Löffler) 583.
Asphalt, Erzeugnisse (Marcusson) 704. 963. — Chem.; Trenn. der Bestandteile (Asphaltogensäuren, Asphaltene, Erdölharze etc.) (Marcusson) 778. — aus Petroleum (Pictet, Lerczynska) 1202. — Pulver, Streifen daraus (Mugica) 782*. — u. Mineralöl etc., Massen, feste daraus (Chem. Fabr. Albert, Berend) 1093* — bituminöse Stoffe, Durchdringungsnadel (Reeve, Pritchard) 112.
Asphaltene (Marcusson) 778.
Asphaltogensäuren (Marcusson) 778.
Aspirin, Nachw. etc. (Tsakalotos) 960; (Tsakalotos, Horch) 1196. — Tabletten (Bonjean) 836.
Assimilation, u. Mg-Gehalt der Blätter (André) 231. 745. — v. organ. Verbb. durch grüne Pflanzen (Ravenna) 744. — Nitrat- u. Nitritassimilation (Baudisch) 183. 184; (Baudisch, Klinger) 184. — s. a.: *Pflanzen etc.*
Asterin (Willstätter, Burdick) 1155.
Astern, Anthocyane (Willstätter, Bolton) 1154; (Willstätter, Burdick) 1155.
Asthmolysin (Fischer) 1182.
Astrakanit (Rózsa) 841.
Atakanit, u. KOH (Tschumanow) 4. — u. NH_4Br (Tschumanow) 5.
Atmosphäre, s.: *Luft.*
Atmung, O-Verbrauch, u. KCN (Hyman) 1047; des Froschherzens, u. KCN (Bodenheimer) 501. — v. norm. u. anämischen Menschen (Kakehi) 829. — v. nitrifizierenden Bakterien (Meyerhof) 671. — s. a.: *Stoffwechsel.*
Atome (Thomson) 1. — Struktur (Eve) 45; (Harkins, Wilson) 211; (Lewis) 535; (Harkins, Hall) 784; (Dean) 784; (Clay) 863. — Bohrsches Modell (Wolfke) 365. — Modelle, u. Spektr. (Gehrcke) 871. — u. Bldg. v. Molekülen (Richarz) 299; (Ramsay) 536. — Zerfall (v. d. Broek) 443. — H-He-Struktur, u. System der Elemente (Harkins) 536.
Atomgewicht, Best. (Guye, German) 596; spektralanalyt. Kontrolle (de Gramont) 970. — s. a.: *Elemente.*
Atomwärme, bei idealen Gasen (Trautz) 296.
Atoxyl, Biol. (Sieburg) 190.
Atropin, Dissoz.-Konstante (v. Weisse, Meyer-Lévy) 1030. — opt. Eigenschaften (Wright) 1071. — u. Bldg. v. Zucker aus Glykogen (Mc Guigan) 750. — u. Urease (Onodera) 1168. — Wrkg., u. Hypophyse (Führer) 832. — u. Sacralnerven (Macht) 505. — u. Bacillenruhr (Usener) 513.
Augen, Behandl., mit Blutkohle (Hesse) 27.
Augit, Röntgenogramm (Haga, Jaeger) 450.
Auramin, u. Vitalfärbung (Skraup) 822.
Ausdehnungsspannung (Gay) 975.
Auslaugen, v. Erzen etc. (de Florin) 361*. — s. a.: *Extraktion.*
Austracamphen, s.: *Camphen.*
Autokatalyse, s.: *Katalyse.*
Autolyse (Bradley) 1041; (Bradley, Taylor) 1041. — nach dem Tode (Falco) 1042. — u. Muskelkreatin (Hoagland, Mc Bryde) 929.
Azide, s.: *Stickstoffwasserstoffsäure.*
Azidoanthrachinon (Schaarschmidt) 487.
Azoanthrachinon (Gattermann) 910.

Azobenzol, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Cinnamalacetophenon (Giua) 573.
Azocarmin, u. Färbung v. Bindegewebe (Heidenhain) 424.
Azofarbstoffe (Farbenfabriken) 439*. — f. Wolle (Farbwerke) 439.* — gelbe, chromierbare (Farbwerke) 1096*. — wasserlösl. (Badische) 1096*. — aus Aminophenyläther (Jones, Cook) 1009. — aus Diazobenzol u. Oxynaphthalinsulfosäure (Deutsch-Koloniale Gerb- u. Farbstoff-Ges.) 290*. — aus Diazopyridin (Tschitschibabin, Rjasanzew) 229. — Azonaphthol- u. Azonaphthylaminfarbstoffe, Bisulfitverbb. (Woroshzow) 256. — Disazofarbstoffe, f. Wolle (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr.) 440*. — Trisazofarbstoffe (Farbenfabriken) 291*. 533*; (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 437*. 533*. 534*. — s. a.: *Oxydisazofarbstoffe.*
Azohydroxamsäuren (Ponzio) 647.
Azoimid, s.: *Stickstoffwasserstoffsäure.*
Azoketone, u. Peressigsäure (Angeli) 899.
Azolithmin, als Indicator, u. Salze (Kolthoff) 277.
Azomethiniumverbindungen(Ismailski) 251.
Azonitrile, u. Peressigsäure (Angeli) 899.
Azotobakter, s. a.: *Bakterien, Bodenbakterien.*
Azoverbindungen, Zus., u. Farbe (Sircar) 1128.
Azoxyanisoltrinitrobenzol (Sastry) 220.
Azoxybenzoesäure (Reich, Xienzopolska) 321.
Azoxybenzol (Angeli) 898.
Azoxyphenol (Angeli) 899.
Azoxyphenylacetylen (Reich, Xienzopolska) 321.
Azoxyphenylpropiolsäure (Reich, Xienzopolska) 321.
Azoxytetrabromzimtsäure (Reich, Xienzopolska) 322.
Azoxyverbindungen, Polyazoxyverbb., gemischte Azoxyverbb. etc. (Angeli) 898.
Azozimtsäure (Reich, Xienzopolska) 322.

Bacillen, s.: *Bakterien.*
Bakelit A, u. Chloressigsäure (Cohn) 1151.
Bakelitacetsäure (Cohn) 1151.
Bakterien, Mutationen (Lehmann) 751. — Wachstumsgeschwind. (Slator) 153. — u. Kresolseifen (Vicario) 506. — u. Asparaginsäure (Blanchetière) 934. — Latenz, bei Kriegsverwundungen (Reinhardt) 751. — Agglutination, u. Salze (Lange) 273. — Paragglutination (Kuhn, Ebeling) 336; (Markoff) 1038. — Diagnose (Geilinger) 78; u. Qualität des Peptons (Gorini) 153; Differentialdiagnose (Halle, Pribram) 353. — Infektionen, Therapie (Flexner) 27. — Bacillenträger (Rolly) 681. 943; (Friedberger) 943. — Kulturen, Best., der H-Ionenkonz. (Clark, Lubs) 1068. — N-sammelnde, im Wasser u. im Boden; Azotobakter, Aerobakter, Radiobakter etc. (Fischer) 764. — farbstoffbildende, aus Bienenlarven; Bac. Danteci (Morgenthaler) 1053. — harnstoffspaltende, u. Gifte (Jacoby) 833. — in grünem Orangenblütenwasser (Guyot) 74. — im Emmenthaler Käse (Rodella) 195. — der Milch (Düggeli) 194; (Trillat, Fouassier) 412; Widerstandsfäh. (Patzschke) 194. — im Schwimmbadewasser (Ickert) 1050. — der Wurzelknöllchen der Rhinanthaceen (Jülp) 1032. — v. Hühnereiern (Kossowicz) 756. — in den faulen Eiern der Chinesen (Dold, Li mei ling) 1056. — der Fleischkonserven (Kossowicz, Nassau) 69. — Darmflora, Bekämpfung (Nissle) 943. — Eisenbakterien (Brussoff) 191. — Dysenteriebacillen (Hehewerth) 192; Agglutination (Jacobitz) 337; u. Atropin (Usener) 513; atypische (d'Hérelle) 26. — Ruhramöben, Färbung (Riegel) 1196. — Shiga-Kruse-Ruhrbacillen, Unters., serolog. (Schiemann) 852. — Shigascher Bacillus (Nicolle, Debains etc.) 936. — nitrifizierende Atmung (Meyerhof) 671. 1051. — Azotobakter (Cauda) 154; Lebenskreislauf (Löhnis, Smith) 935. — Rotlaufbacillen (Raebiger) 607; u. Chininderivv. (Loeser) 750. — Bacillus subtilis (Lindberg) 944. — meningitische Hämorrhagie, u. Fleckfieber (Babes) 343. — Typhusbacillen (Gildemeister) 936. — Typhusbacillenausscheider (Küster, Günzler) 512. — Aufschwemmung v. Typhusagglutininen durch Fieber (Fleckseder) 196; aus Faeces u. Harn; Kongorotnährböden (Gelhaar) 933; Anwend. eines antiexanthemischen Serums (Nicolle, Blaizot) 197; Typhusagglutinine (Fleckseder) 196; Typhusfall mit Paratyphus B-Agglutination (Pollak) 943; Urobilinurie (Hildebrandt) 72; Nachw., im Harn (Doctor) 698; u. Paratyphuskeime, Nachw., in Faeces (Bierast) 78; u. Paratyphus, Differentialdiagnose; Loefflergrünlsg. (Meyer) 608. — Paratyphus A-Bacillen (Bieling) 23; A u. B, Schutzimpfung (Magnan) 195; B-Bacillenausscheider (Gildemeister) 587. — typhusähnliche, Farbstoffe bildende (Köhlisch) 588. — B. typhi murium, Schutzimpfung (d'Hérelle) 197. — Fleckfieberserreger (Rocha-Lima) 945; (Töpfer, Schüssler) 945. — Bac. coli, redu-

zierendes Enzym (Harden, Zilva) 1040; Mit- u. Paraagglutination (Gieszczykiewicz) 412; Nachw., in Wasser (Thöni) 30; u. Typhusbakterien, Nachw. des Typhuskeimes (Schuscha) 936. — Tuberkelbacillen, u. Bi (Robert, Sauton) 670; Nachw., im Sputum (Bierry) 774. — Diphtheriebacillen, u. Optochin, u. Eucupin (Schaeffer) 753; Agglutination (Langer) 413; u. Pseudodiphtheriebacillen (Langer, Krüger) 192; (van Riemsdyk) 672; (Landau) 936. — Gonokokken, Diagnostik (Neißer) 433. — Gonorrhoe, Thermopräcipitinreakt. (Schürmann) 761. — Diplobacillen, in der cephalorhachitischen Flüss. (Ferrier) 587. — Urobacillus Pasteurii, u. Harnstoff (Wester) 581. — Cocobacillus acridiorum, u. Heuschrecken (Sergent) 341; (Béguet) 341; (Velu, Bouin) 942. — Bacillus mycoides var. ovoaethylicus (Wagner) 24. — Gasbrandbacillus, Toxin- u. Antitoxinverss. (Klose) 24. 1053. — Leguminosebakterien (Christensen) 764. — Staphylokokken, Toxine u. Antitoxine (Russ) 672; pyogenes aureus, u. Plasmagerinn. (v. Gonzenbach, Uemura) 412. — Streptokokken, u. Chinaalkaloide, (Morgenroth, Tugendreich) 506. — mit Cholera-serum paraagglutinierende (Messerschmidt) 154. — Cholerabakterien, Nitrat- u. Nitritassimilation (Baudisch) 183. — Cholerasubstanz, im immunen Körper (Bail) 944. — choleraähnliche, u. Choleravibrionen, Differenzier. (Gaethgens) 607. — s. a.: *Agglutinine, Präcipitine, Boden-, Essigsäure-, Milchsäurebakterien, Desinfektion, Mikroorganismen, Nährböden, Pilze, Toxine, Diphtherie, Typhus, Meningitis, Ruhr etc.*

Bakterientoxine, s.: *Toxine.*

Baldrian (Holste) 159.

Baldrianoltabletten 417.

Ballonstoffe, gummierte, Gasundurchlässigkeit (Frenzel) 614.

Balnacid (Berliner) 1062.

Balsam, Nitroprodd.; Klärmittel daraus (Bauer) 113*.

Balsamharz, s.: *Harz.*

Bananen (Collin) 744.

Barbaloin (Seel, Kelber) 1152.

Barbitursäure, Derivate (Farbenfabriken) 531*.

Barium, Vork., in Tabak etc. (Artis, Maxwell) 1167; in Seegras (v. Itallie, v. d. Zande) 498. — X-Strahlenspektr. (de Broglie) 724. — u. Nachw. v. Ca (Raikow) 844.

Bariumazid, Zers. (Tiede) 637.

Bariumchlorid, u. Emetinlähmung (Pick, Wasicky) 832.

Bariumchromat (Milbauer) 1111.

Bariumhyponitrit (Rây, De) 169.

Bariumjodid, Verbb., mit SO_2 (Ephraim, Kornblum) 722.

Bariumnitrat, Osmose (Bartell, Hocker) 630.

Bariumoxyd, u. O; u. $Cr(OH)_3$ (Milbauer) 1110.

Bariumperoxyd, Bldg. (Milbauer) 1110.

Bariumpolyvanadinat (Rosenheim) 990.

Bariumsulfat, Gallerten (v. Weimarn) 444. — Schwerspat, Lagerstätten (Meyer) 841; Baryt, Röntgenogramm (Jaeger, Haga) 451; Pyro- u. Piezoelektriz. (Voigt) 539.

Baryt, s.: *Bariumsulfat.*

Basen, Reaktt. (Chandler, Acree) 563. — s. a.: *Amine.*

Bauchwassersuchtflüssigkeiten, milchsaftähnliche (Patein) 105.

Baumwolle, wollähnl. (Heberlein) 38*. — s. a.: *Cellulose.*

Baumwollfarbstoffe, s.: *Farbstoffe.*

Baumwollsamenöl, s.: *Cottonöl.*

Bauschutt, Verarbeitung (Koch) 966*.

Befruchtung, Befruchtungsmembran bei Amphibieneiern (Bataillon) 271.

Behensäure (Normann, Hugel) 1075.

Beleuchtung, s. a.: *Bogenlicht . . ., Lampen, Leuchtgas etc.*

Belladonna (Miller) 498.

Benediktiner, s.: *Spirituosen.*

Benz . . ., s. a.: *Benzo . . .* u. *Benzoyl . . .*

Benzalacetophenon, u. Nitromethan, u. Nitroäthan etc. (Kohler) 798.

Benzalaminophenylhydrazin, u. Phenylthioharnstoff, Benzoylverb. etc. (Franzen, v. Fürst) 792. 794.

Benzalanilin, Salze, Chromoisomerie (Ismailski) 252.

Benzalanisoylpropionsäure (Hahn) 1013.

Benzalanisylcrotonlacton (Hahn) 1012.

Benzal-Benzaldehydcyanhydrinacetal (Savelsberg) 383.

Benzalbenzoyldibromphenylhydrotetrazon (Busch, Kunder) 1140.

Benzalbenzoyldiphenylhydrotetrazon (Busch, Kunder) 1138.

Benzalbenzoylphenylbromphenylhydrotetrazon (Busch, Kunder) 1139.

Benzalbisnitrooxyketoperinaphthinden (Calderaro) 574.

Benzalbrenztraubensäure, Semicarbazon (Bougault) 742.

Benzaldehyd, Bldg., aus Aminophenylessigsäure (Dakin, Cohen etc.) 1048. — u. Aminophenylmercaptan (Claasz) 143. — Oxim, u. Phenylcarbamid (Brady, Dunn) 1137; Redukt., durch alkal. $CrCl_2$ (Traube, Passarge) 551; N-Phenyläther

(Angeli) 899. — Phenylhydrazon, Phototropie (Padoa, Zazzaroni) 714; Autooxydat. in Alkohol (Busch, Kunder) 1138; Tribromphenylhydrazon (Ciusa, Vecchiotti) 476. — Pyridylhydrazon (Tschitschibabin, Rasorenow) 16. — Bromtolylhydrazon (Chattaway, Hodgson) 472. — Dichlorphenylhydrazon (Chattaway, Ellington) 473.
Benzaldipyridylamin (Fischer, Steinhäuser etc.) 740.
Benzaldoxim, s.: *Benzaldehyd, Oxim.*
Benzalhydantoin (Johnson, Bates) 816.
Benzalhydantoinessigsäure (Johnson, Bates) 817.
Benzalhydrazinodiessigsäure (Bailey, Mikeska) 1143.
Benzalhydrazinodipropionsäure (Bailey, Mikeska) 1144.
Benzalhydrazinoessigisobuttersäure (Bailey, Mikeska) 1144.
Benzalhydrazinoessigpropionsäure (Bailey, Mikeska) 1143.
Benzalhydrazinoisobuttersäure (Bailey, Mikeska) 1143.
Benzaljodanilin, Salze, Chromoisomerie (Ismailski) 252.
Benzalnaphthylimin, Salze, Chromoisomerie (Ismailski) 252.
Benzalphenylhydrazinoisobuttersäure, Amid (v. Walther, Hübner) 225.
Benzalphenylhydrazon, s.: *Benzaldehyd, Phenylhydrazon.*
Benzalphenylmethylpyrazolontrinitrobenzol (Sastry) 220.
Benzamidin, u. α-Diketone (Diels, Schleich) 392.
Benzamidomethylindandion (v. Braun, Heider) 180.
Benzamidomethylisonitrosohydrindon (v. Braun, Heider) 180.
Benzantialdoxim, s.: *Benzaldehyd, Oxim.*
Benzarsenige Säure (Sieburg) 221.
Benzarsinoxyd (Sieburg) 221.
Benzarsinsäure, Biol. (Sieburg) 189. — Ester, mit Aminosäuren u. höheren Alkoholen (Sieburg) 220.
Benzhydrol, Äther (Staudinger, Anthes etc.) 885.
Benzhydroxamsäure, Leitfäh. (Oliveri-Mandalà) 578.
Benzhydrylinden (Courtot) 910.
Benzidin, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Peroxydase (Woker) 1034. — u. Best. der Sulfate im Harn (Drummond) 1190.
Benzil, alkoh. Lsgg., Viscos. (Tower) 556. — Redukt., photochem. (Cohen) 480. — Tolylosazon, Phototropie (Padoa, Zazzaroni) 715.
Benzilbenzoin (Cohen) 480.
Benzilpinakon (Cohen) 480.
Benzimid, s.: *Benzal-Benzaldehydcyanhydrinacetal.*
Benzimidazol, Derivv. (Maron) 706*.
Benzin (Pictet, Lerczynska) 1202. — Leitfäh. (Holde) 615. — Lagerung, feuersichere (Ohnesorge) 615. — Nachw., neben Terpentinöl u. Bzl. (Krieger) 1195.
Benzochinhydron, Absorpt.-Spektr. (Lifschitz) 900.
Benzochinon, Bldg., aus Phenol (Fichter, Brunner) 900.
Benzochinondiacridon, s.: *Chinondiacridon.*
Benzo . . ., s. a.: *Benz . . ., Benzoyl . . .*
Benzoesäure, Lösl., in Bzl., u. Salicylsäure (v. Euler, Löwenhamm) 568. — Nachw., in Fetten (Stadlin) 957. — Salze, Hydrotropie (Neuberg) 970. — NH_4-Salz, u. Fuchsin etc. (Cohn) 1150. — Hg-Salz, u. Cocain; Unverträglichkeit (Guyot) 761. — Chromisalze (Weinland, Spanagel) 87. — Chlorid, u. Xylol, u. Salze (Menschutkin) 315. — Amid, Leitfäh. (Oliveri-Mandalà) 578; u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — Nitril, Bldg. (Dakin) 1142; Verseif. (Albert) 384. — Ester, Darst., u. Phosphorsäure (Hofmann, Josephy) 113*; u. C_6H_5MgBr (Stadnikow) 388. — Methylester, als Ersatz f. Nelkenöl (Mayer) 1069. — Dimethylaminoamylester, Piperidoamylester etc. (v. Braun) 7. — Benzhydrylester (Staudinger, Anthes etc.) 885. — Benzylester (of Berkeley) 568; Äthyl-, Benzylester etc.; u. Trichloressigsäure (Kendall, Moore) 976. — Fluorenylester (Staudinger, Gaule) 888. — Cholesterylester, Chlor- u. Bromcholesterylester (Dorée, Orange) 84. — s. a.: *Hydrinsäure.*
Benzofluorenon, s. a.: *Allochrysoketon.*
Benzofluorenoncarbonsäure (Schaarschmidt, Irineu) 325.
Benzofulvanol (Courtot) 908. 909.
Benzofulven (Courtot) 909.
Benzoin, Verh. gegen Zuckerreagenzien (Milius, Schoorl) 896.
Benzol, Bldg., aus Chlorbenzol, u. Ni (Wibaut) 380. — Darst., im Koksbetriebe (Lishman) 1203. — Theorie (Kauffmann) 444. — Raumformel (Collie) 646. — Struktur (Ostromysslenski) 307. — Kompressibil. (Richards, Shipley) 643. — E. u. F. (Meldrum) 1126. — Dichte etc. (Bramley) 128; (Lorenz, Posen) 876. — Dampfdichte (Blackman) 714. — Interferenz (Debye, Scherrer) 1105. — elektr. Erregbarkeit (Richter) 964. — u. CCl_4, u. Chlf. etc.; Lösl. (Hildebrand) 1101. — Halogenessigsäurelsgg. darin; u. Licht (v. Euler)

313. — u. Pt (Mylius, Hüttner) 436. — u. $AlCl_3$ (Fischer, Niggemann) 897. — u. Extrakt. v. Kohlen (Fischer, Gluud) 1089. — u. Formaldehyd, Verwend. zur Insektenvertilgung (Leclair, Logié) 337. — u. Blut; u. Jod (Leone) 98. — Nachw., neben Bzn. u. Terpentinöl (Krieger) 1195. — Best., in Ggw. v. Toluol (Edwards) 349. — Handelsbenzol, Unters. (Spielmann, Wheeler) 281. — KW-stoffe, aus Leuchtgas (Dollinger) 964. — s. a.: *Verbindungen, aromatische.*
enzolazoanthranol (Sircar) 1129.
enzolazoanthrol (Sircar) 1129.
enzolazocarvacrol (Puxeddu) 470. 471.
enzolazodioxynaphthalin (Fischer) 808. 809.
enzolazodiphenylmethan (Busch, Kunder) 1138.
enzolazomethoxynaphthalin, u. $NaHSO_3$ (Woroshzow) 261.
enzolazonaphthol (Sircar) 1129. — u. Vitalfärbung (Skraup) 822.
enzolazonaphthylamin, u. Vitalfärbung (Skraup) 823.
enzolazophenol, Spektr. (Sircar) 1130.
enzolazophenylaminisobuttersäure, Amid (v. Walther, Hübner) 226.
enzolazosalicylaldehyd (Puxeddu) 470.
enzolazotetrahydronaphthol (Sircar) 1130.
enzolazothymol (Puxeddu) 470.
enzolazoxymethoxynaphthalin (Fischer) 810.
enzolimidomethyldihydropyridin (Fischer, Steinhäuser etc.) 741.
enzolsulfochlorbromanilid (Chattaway, Clemo) 10.
enzolsulfochlorbromphenylchloramid (Chattaway, Clemo) 10.
enzolsulfosäure, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — Salze, Hydrotropie (Neuberg) 970. — Al-Salz (Dubsky) 218. — Chlorid, Zers., photochem. (Olivier) 1131.
enzophenon, Bldg. (Paal) 651; (Staudinger, Pfenninger) 887. — Redukt., photochem., u. Milchsäure (Cohen) 480. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — Phenylhydrazon (Busch, Kunder) 1139.
enzopyron, Restaffinitäten; Doppelverbb. des Dimethylthiochromons (Simonis, Elias) 144.
enzothiazol, Derivv. (Rassow, Döhle etc.) 394.
enzothiazolmethensulfid (Rassow, Döhle) 394.
enzothiazolmethensulfidsulfosäure (Rassow, Döhle) 395.
Benzothiazolsulfosäure (Rassow, Döhle) 395.
Benzotrichlorid, u. Dioxybenzolcarbonsäureester (Farbenfabriken) 292*.
Benzoyl . . ., s. a.: *Benz . . ., Benzo . . . u. die betreffende Stammverb.*
Benzoylbenzoesäure, u. Chlorid etc. (Martin) 573.
Benzoylcarbinol, u. elektr. Leitfäh. der Borsäure (Böeseken, Hansen etc.) 168. — Verh. gegen Zuckerreagenzien (Milius, Schoorl) 896.
Benzoylcöruleoellagsäure (Bleuler, Perkin) 569.
Benzoyldiazoessigsäure, Ester (Staudinger, Gaule) 882; (Staudinger, Becker etc.) 892.
Benzoyldihydromethylketolhydrazin, u. Galaktose (v. Braun) 201.
Benzoylenanthranil (Schaarschmidt) 486; (Gattermann, Ebert) 910.
Benzoylenharnstoff, Na-Salz (Bogert, Scatchard) 1189.
Benzoylessigsäure, Ester, Diazoanhydrid (Staudinger, Becker etc.) 892.
Benzoylformazylbenzol (Busch, Kunder) 1138.
Benzoylnitrophenylmalonsäure, Ester (Borsche, Stackmann etc.) 1006.
Benzoylphenylacetonitril (Ghosh) 94.
Benzoylphenylhydrazin (Busch, Kunder) 1139.
Benzoylphenylhydrazinobenzalphenylhydrazon (Busch, Kunder) 1138.
Benzoylphenylhydrazinoisobuttersäure, Amid (v. Walther, Hübner) 225.
Benzoylphenyloxydoäthan (Widmann) 91.
Benzoylwasserstoff-Cyanbenzoylwasserstoff, s.: *Benzal-Benzaldehydcyanhydrinacetal.*
Benzpinakon (Cohen) 480.
Benzthiazolin, Derivv. (Claasz) 142.
Benzylacetessigsäure, Methylester (Giua) 660.
Benzyläthylamin, Chlorat (Datta, Chondhury) 565.
Benzylalanin (Fischer, v. Mechel) 378.
Benzylalkohol, Bldg. (Stadnikow) 388. — u. Pflanzen (Ciamician, Ravenna) 21. — als Ersatz f. Nelkenöl (Mayer) 1069.
Benzylalkoholcarbonsäure, Ester (Staudinger, Mächling) 892.
Benzylamin (Traube, Passarge) 551. — Chlorat (Datta, Chondhury) 565.
Benzylbenzalinden (Courtot) 909.
Benzylbrenztraubensäure, Semicarbazon (Bougault) 742.
Benzylbromid, Bldg. (Stadnikow) 388. — Ätherbldg. in alkoh. Lsg. (v. Halban, Gast) 556.
Benzylchlorid, u. Pyridin (Tschitschibabin,

Rjumschin) 146. — Ätherbldg. in alkoh. Lsg. (v. Halban, Gast) 556.
Benzylchloridsulfosäure (Rohner, Chem. Fabr.) 359*.
Benzylcyanessigsäure (Hessler) 792.
Benzyldioxytriazin (Bougault) 742. 1031.
Benzylglykokoll (Fischer, v. Mechel) 378.
Benzylhydantoinessigsäure, s.: *Phenylalanylglycinhydantoin.*
Benzylhydrylphenylbenzofulven (Courtot) 909.
Benzyliden . . ., s.: *Benzal . . .*
Benzylinden (Courtot) 909.
Benzylmalonsäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1142.
Benzylmethylamin, Chlorat (Datta, Chondhury) 565.
Benzylnorkodein, s.: *Isoperonin.*
Benzylphenylalanin (Fischer, v. Mechel) 378.
Benzylphenylbenzofulven, s.: *Benzylbenzalinden.*
Benzylpyridin (Tschitschibabin, Rjumschin) 147.
Benzylsulfosäure, Al-Salz (Dubsky) 218.
Benzylthioschwefelsäure, Na-Salz, u. $Hg(CN)_2$ (Gutmann) 86.
Berlinerblau (Friend) 1002. — in Membranen, Struktur (Tinker) 367.
Bernstein, der Pfahlbauten (Reutter) 165.
Bernsteinsäure, Bldg. (Traube, Passarge) 551; aus Asparaginsäure, u. Bakterien (Blanchetière) 934. — aus ozonisiertem Kautschuk (Harries, Fonrobert) 478. — Extraktionsgeschwind. aus wäss. Lsg. (Pinnow) 954. — Dehydrier., in Abwesenheit v. O (Thunberg) 53. — Oxydation, durch $KMnO_4$ (Doroschewski, Pawlow) 217; vitale, u. S, u. H_2S (Thunberg) 172. — Ag-Salz, Ammoniakat (Bruni, Levi) 640. — Esteranilid (Ruggli) 801. — Methylester, Verb. mit Trichloressigsäure (Kendall, Moore) 977. — Derivv., Darst., aus Maleinsäure u. Pyridinbasen (Lutz) 216.
Beryll, Röntgenogramm (Rinne) 543. — Pyro- u. Piezoelektriz. (Voigt) 539.
Beryllium, aus Gadolinit (James, Perley) 788. — Schmelzwärme, Legierungen mit Al, Cu etc. (Oesterheld) 983.
Berylliumcarbid (Oesterheld) 984.
Berylliumchromat (Milbauer) 1111.
Berylliumlegierungen, mit Al, Cu, Ag, Fe (Oesterheld) 983.
Berylliumoxyd (Oesterheld) 984. — Verh. bei hohen Tempp. (Ruff, Lauschke) 969. — u. O; u. $Cr(OH)_3$ (Milbauer) 1111.
Betafit (Waites) 1186.
Beton, Adhäsion am Eisen (Karpen) 610.
Biacenaphthylidenchinon (Claasz) 920.
Bienenlarven, Vork. v. farbstoffbildenden Bacillen (Morgenthaler) 1053.
Bienenwachs, s.: *Wachs.*
Bier, Entw., v. Essigbakterien (Goslich) 612. — Nachw., v. Pikrinsäure (Castets) 32. — H-Ionenkonz. (Emslander) 612. — Darst., Zumaischen v. Stärke u. Zucker; Verh. der Monohexosen bei der Gär. (Schönfeld, Krumhaar) 434. — gesüßtes, Nachw., der Zucker (Schönfeld, Krumhaar) 612. — Rohrzuckerzusatz zur Würze, u. Biologie der Hefe (Zikes) 1050. — alkoholfreies (Reiter) 1091*.
Bierbrauerei, Hausflora (Lindner) 961. — Brauwasser, O-reiches (Schulze) 244*; Best., des Trockenrückstandes; Leitfähigkeitsmethode (Emslander) 277. — s. a.: *Gerste, Hefen, Malz etc.*
Bilder, Bldg., durch krystallinische Medien (Dawes) 869. — s. a.: *Photographie.*
Bilirubin, Vork., im Blute, u. Chloratvergiftungen (Feigl) 186.
Bimsstein, Synthese (Hempel) 304.
Bindfaden, Ersatz, aus Baumwollabfallgarn (Mech. Bindfadenfabrik Neunhoeffer) 780*.
Biomalz (Beythien, Hempel) 678.
Biotite (Boeke) 687.
Biozyme (Ginsburg) 510; (Arnheim) 1057.
Biphenylenhydrazin (Blom) 1006.
Birkenholz, Zus. (Rubner) 824. — Verdaulichkeit (Rubner) 824. 825. 826.
Birkenwein (v. Kalckenstein) 702.
Bis . . ., s. a.: *Dis . . .*
Bisäthylenthioglykolatoargentasäure (Tiberg) 1118.
Bisäthylenthioglykolatocuprasäure (Tiberg) 1118.
Bisanthranil (Schaarschmidt) 486.
Bisazobenzoldioxynaphthalin (Fischer) 808. 809.
Bisazoxybenzol (Angeli) 899.
Bisbenzthiazolin (Claasz) 143.
Bischofit (Rózsa) 841.
Bisdimethylthiochromonquecksilberchlorid (Simonis, Elias) 145.
Bismarckbraun, u. Vitalfärbung (Skraup) 822.
Bismethylaminotetraminoarsenobenzol (Farbwerke) 620*. 861*.
Bismethylhexaminoarsenobenzol, Verb., mit Hexaminoarsenobenzol (Farbwerke) 246*.
Bismethylhydrazinotetraminoarsenobenzol (Messner) 683.
Bismolan 417.
Bisphenyltetrahydrothebaiminharnstoff (Freund, Speyer) 329.
Bispyrrolidiniumbromid u. -jodid (v. Braun) 6.
Bistetrazol, Dissoz. (Oliveri-Mandalà) 578.

Bitumen, u. Ton, Verwend. f. Straßenbelag (Reiner) 710*. 1204*. — Massen, wasserdichte, daraus (van Westrum) 1098*. — s. a.: *Asphalt.*
Biuret, Verb., mit H_2O_2 (Stoltzenberg) 452.
Bixin (Rinkes, v. Hasselt) 390. — Redukt., mit Hydrosulfit u. Ti_2O_3 (v. Hasselt) 390.
Blätter, Mg-Gehalt, u. Assimilation (André) 231. 745.
Blasentangextrakt (Griebel) 70.
Blattgrün, s.: *Chlorophyll.*
Blausäure, s.: *Cyanwasserstoff.*
Blech, überlapptes, aus Messing, Al etc., Verbinden (Pfretzschner) 208*.
Blei, Passivität (Bennett, Burnham) 875. — Isotopie (Fajans, Fischer) 214. — Allotropie (Getman) 553. — Gitter (Vegard) 768. — Spektr. (Siegbahn) 213; (de Broglie) 375. 724. — u. X-Strahlen (Taylor) 543. — aus radioaktiven Mineralien, Dichte; Pb aus Cleveit (Richards, Wadsworth) 986. — in Weißmetallen (Förg) 1198. — Korrosion, elektrolyt. (Mc Collum, Ahlborn) 1083. — u. H_2O_2-haltige Säuren (Salkowski) 374. — Reizwrkg., auf Pflanzen (Stutzer) 581. — Aufnahme, durch die Haut (Vogt, Burckhardt) 1046. — Überzüge, auf Eisen- u. Stahldrähten (Altpeter) 611. — Wände, Befestigung (Petersen) 1094*. — Elektroanalyse, Trenn. v. Sn (Schoch) 1074. — Salze, organ. (Pickering) 304. — Verbb., organ. (Grüttner, Krause) 170. 311. 469.
Bleichen, neues Verf. (Peckham) 205.
Bleicherei, halbgebleichte, zum Rauhen bestimmte Gewebe (Freiberger) 615. — s. a.: *Färberei.*
Bleichlorid, Redukt., durch Zn (Gawalowski) 723. — u. Organomagnesiumverbb. (Grüttner, Krause) 311.
Bleichromat (Milbauer) 1110.
Bleiglanz, s.: *Bleisulfid.*
Bleijodid, Bldg. v. Liesegangschen Ringen (Küster) 211.
Bleinitrat, Isotopie (Fajans, Lembert) 214.
Bleioxyd (Barthelmess) 208*. — u. O; u. $Cr(OH)_3$ (Milbauer) 1111.
Bleisulfat, u. K_2CrO_4 (Milbauer, Kohn) 303.
Bleisulfid, Bleiglanz, Verh. als Detektor (Collet) 713.
Bleitetraäthyl (Grüttner, Krause) 311.
Bleitetramethyl (Grüttner, Krause) 311.
Blitzlichtpulver (Wedekind, Geka-Werke) 624*.
Blomstrandit (Waites) 1186.
Blumenkohl, s. a.: *Gemüse.*
Blut, Wassergehalt (Blix) 96. — Harnstoffgehalt (Karr, Lewis) 1037. — Hämatingehalt, u. Vergiftungen; Nachw., im Blutserum (Schumm) 941. — Aminosäure-N-Gehalt, u. glycinreiche, u. glycinarme Eiweißkörper (Bang) 99. — Ggw. v. spezif. Enzymen nach Granaterschütterungen (Uhlmann) 234. — Volumeinheit, u. Erythrocytenzahl (Lamson, Keith) 499. — Koagulation, u. elektr. Strom, u. Metalle (Stern) 1037; u. Zucker (Sammartino) 499; u. Fibrin (Hekma) 66; u. Fibrinogenlsgg.; Thrombin (Herzfeld, Klinger) 334; u. Thrombin, u. $CaCl_2$ (Barratt) 1170; u. Lipoide (Herrmannsdorfer) 271. — Konz., u. Harnausscheid. (Haldane, Priestley) 667.; (Priestley) 667. — Vermehrung nach Aderlaß (Scott) 151; der Leukocyten, Nachw. (Bittorf) 695. — u. Bzl., u. Jod (Leone) 98. — u. Glucose (Lombroso) 561. 727. — u. Glucolyse (Maclean, Weir) 232. — u. Türkischrotöl (Kobert) 697. — O-Aufnahme u. -Abgabe, u. Alkalien (Kato) 1036. — u. Nierenkrankh. (Fürst) 591. — u. Tetanus (Grote) 581. — bei Typhusgeimpften (Reichmann) 72. — Rest-N (Bang) 97. — Reakt., u. Harnstoff, u. Na-Lactat, u. $NaHCO_3$ (Momose) 1175. — Analyse, chem. u. physik. (Kettler, Baker) 1037. — Nachw., in Faeces (Rapin) 78; klin. Bedeutung (Rosenthal) 682; spektroskop. (Snapper) 697; v. Blutungen im Mageninhalt u. Stuhl (Grundmann) 695; v. Hämatin, u. Chloratvergiftung (Feigl) 186. — Blutprobe, im Harn, mit Trockenreagenzien (Knack) 77. — Unters., bei Märschen (Feigl) 583. 930. — Best., v. CO (Gad-Andresen) 162; v. Cholesterin (Bloor) 773; der Polypeptide u. Aminosäure (Amann) 430. — citriertes, u. Anämie (Schrumpf) 73. — des Menschen, osmot. Gleichgew., u. Diät (Regnier) 666. — v. Kaninchen, Photoaktivität (Hintze) 664. — der Schlachttiere, Verwend. als Nahrungsmittel (Salkowski) 70. — der Säugetiere, u. Ozon (Marek) 188. — Druck, u. Chau moograöl, u. Na-Nucleinat. (Busquet) 341; u. Phenolbasen (Baehr, Pick) 831. — Kreislauf, u. Jodthyreoglobulin (Oswald) 669; u. Campher (Leone) 503; u. Äthernarkose (Schram, van Leeuwen) 670. — Plasma, Gerinn., u. Staphylococcus (v. Gonzenbach, Uemura) 412. — Hyperkreatinämie (Rosenberg) 343. — Parasiten, bei Sumpffieber (Fedorovitch) 342. — s. a.: *Blutzucker, Häm . . ., Fibrin, Leukocyten etc.*
Blutfarbstoffe, s.: *Hämoglobin.*
Blutkörperchen, Rest-N (Bang) 97. — s. a.: *Erythrocyten.*
Blutkohle, s.: *Kohle.*
Blutlaugensalz, s. a.: *Ferricyanwasserstofft. K-Salz.*
Blutserum, Komplementgehalt (Mandel-

baum) 499. — Brechungsindex, u. Hydrolyse (Quagliariello, Becchini) 97. 269. — isotonische NaCl-Lsgg. (Zotier) 679. — u. Farbstoffe (Hollande) 579. — Ggw. von Schutzkörper bei Typhusgeimpften (Lucksch, Hever) 67. — trypanocide Substanz (Platau) 505. — Nachw., v. Hämatin (Schumm) 941. — v. Ratten, u. Mäusecarcinom (Scaffidi) 104. — s. a.: *Serum.*

Blutzucker, Bldg., aus Glykogen, u. Atropin, u. Pilocarpin (Mc Guigan) 750. — Gehalt, des Menschen, u. Nahrung, u. vasculäre Hypertonie (Hirsch) 332; v. Gesunden, Schwankungen (Graham) 666; des Pferdes u. Zuckerfütterung, (Waentig) 929. — u. CO_2-Bäder (Arnoldi) 187. — u. Diabetes (Stepp) 941. — Best. (Maclean) 162. — Mikrobest. (Bang, Laurin) 111.

Boden, Erdboden, Emanation, u. Witterung (Bandl) 30. — Bearbeitung; Werkzeuge (Mayer) 106. — Lösl. der Mn-Verbb. (Masoni) 107. — Umwandl. des N (Wright) 593. — Erhöhung der Ertragsfäh. etc. (Chem. Fabr. Albert etc.) 624*. — Feuchtigkeit, u. Ertrag (Haselhoff) 767. — Kalkbedürfnis (Ames, Schollenberger) 239. — Krankh., u. physiol. saure u. alkal. Salze; u. Nitritbldg. (Aberson) 948. — u. Impfmittel f. Leguminosen (Christensen) 764. — Protozoen; Sterilis. (Kopeloff, Lint etc.) 593. — Moorboden, schädlicher S (Thörner) 419. 1082; (Kühl) 852. — Hochmoorboden, schädliche N-Umsetzungen, u. Kalkdüngung (Arnd) 237; Mikrobiol. (Arnd) 197. — Mineralböden, saure, Ionenaustausch; Einw. v. Humus (Kappen) 763. — s. a.: *Düngung, Pflanzen etc.*

Bodenanalyse, Best., des hygroskop. Koeff. (Alway, Russel) 1066; der Phosphorsäure (Robinson) 160; des lösl. Nichtprotein-N (Potter, Snyder) 237.

Bodenbakterien, im Hochmoor (Arnd) 197. — u. Protozoen (Goodey) 837. — N-sammelnde (Fischer) 764. — NH_3-bildende u. nitrifizierende, u. As (Greaves) 752. — Bacillus nitrosus (Aberson) 948.

Bogenlichtelektroden (Böhm) 852.

Bohnenmehl, Nachw., im Getreidemehl (Grimaldi) 111.

Boletus edulis, s.: *Pilze.*

Bolus alba, s. a.: *Ton.*

Bor, Gruppe, Darst., der Elemente (Ehrich, Graetz etc.) 114*.

Borsäure, Vork., im Seegras (v. Itallie, v. d. Zande) 498. — elektr. Leitfäh., u. Hydroxylverbb. (Böeseken, Hansen etc.) 168. — u. Konservier. v. Eiern (Eichelbaum) 25. — u. Best. der H-Ionenkonz. im Meerwasser (Palitzsch) 1067. — Gemisch, mit Phosphor- u. Essigsäure u. H-Ionenkonz. (Prideaux) 712. — Salze, u. Radiumstrahlen (Mayer, Przibram) 633.

Bortrioxyd, u. O (Milbauer) 1111.

Bouillonwürfel, Unters. (Beythien, Hempel) 676.

Branntwein, s.: *Spirituosen.*

Brauerei, s.: *Bierbrauerei.*

Braunkohlen, Bearbeitung (Schröder) 1204* — Entwässerung (Heine) 244*. — Extrakt, mit Bzl. (Fischer, Gluud) 1089 — Verwend. der Asche f. die Darst. v. Düngemitteln (Fehn) 862*. — s. a.: *Kohlen.*

Braunstein, s.: *Mangandioxyd.*

Brauwasser, s.: *Bierbrauerei.*

Brechung, s.: *Refraktion.*

Brechwurzel, Alkaloide, s.: *Alkaloide.*

Brennerei, s.: *Spiritus.*

Brennesselfasern (Herzfeld) 38.

Brennstoffe, u. der Krieg (Bone) 286; (Wilkie) 963. — Lage, in England (Armstrong) 1201. — Trocknen, Verwend. v. CaO (Schimansky) 113*.

Brenzcatechin, Bldg., aus Phenol (Fichter, Brunner) 900.

Brenzschleimsäure, Salze, Hydrotropie (Neuberg) 970.

Brenztraubensäure, u. elektr. Leitfäh. der Borsäure (Böeseken, Hansen etc.) 169. — Spalt., im Organismus (Euler, Euler) 929. — Bromtolylhydrazon (Chattaway, Hodgson) 472. — Dibromphenylhydrazon etc. (Chattaway, Ellington) 473.

Briketts (van Westrum) 1098*. — Brennstoffbrikette aus Torffaserrückständen (Ubbelohde) 705*. — s. a.: *Kohlenstoffsteine.*

Brillantcresylblau, u. Vitalfärbung (Skraup) 822.

Brillantgrün (Messner) 683. — Bindung durch Weißerde u. Grünerde (Kühn) 865.

Brom, X-Strahlenspektr. (de Broglie) 723. — Absorpt.-Spektr., u. Br-Derivv. des Methans (Massol, Faucon) 725. — Atomgew. (Moles) 545. — Dissoz. des Dampfes (Bodenstein) 871. — Lsg., in CCl_4, Partialdruck (Hildebrand) 1101.

Brom . . ., s. a.: *Dibrom . . .*

Bromalhydrat, u. Hydrazin, u. Azine (Knöpfer) 469.

Bromalhydrazin (Knöpfer) 470.

Bromallyleugenol (Farbenfabriken) 618*.

Bromallylkresol (Farbenfabriken) 618*.

Bromallylphenol (Farbenfabriken) 618*.

Bromalsemicarbazid (Knöpfer) 470.

Bromaminoanthrachinon (Ullmann, Eiser) 731.

omaminoanthrachinonacridon (Ullmann, Eiser) 731.
omaminoanthrachinonylanthranilsäure (Ullmann, Eiser) 731.
omaminoanthrachinonylthiokresol (Ullmann, Eiser) 731.
omanilinoanthrachinon (Ullmann, Eiser) 731.
omanthrachinonacridon (Ullmann, Eiser) 731.
omanthrachinonylanthranilsäure (Ullmann, Eiser) 731.
romarsepedin (Zappi) 913.
rombenzol, Überführ., u. Anilin, u. Ni (Wibaut) 380.
rombenzolazoanthrol (Sircar) 1129.
rombenzolazonaphthol (Sircar) 1130.
rombenzolazophenol (Sircar) 1130.
rombenzolazotetrahydronaphthol (Sircar) 1129.
rombenzolsulfochloramid (Dakin, Cohen etc.) 1048.
rombenzophenon, Nitrier. (Montagne) 1022.
rombenzoylenanthranil (Schaarschmidt) 487.
rombernsteinsäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1142. — Menthylalkylester (Cohen, Wooddroffe etc.) 322.
romchloroxychinolin, Metallsalze (Ges. f. chem. Ind.) 116*.
romcyclobutan (Ostromysslenski) 307.
romdesoxybenzoincarbonsäure, Ester (Staudinger, Mächling) 892.
romdiaminobenzophenon (Montagne) 1023.
romdianthrachinonylthiazin (Ullmann, Eiser) 731.
romdimethoxynaphthalin (Fischer) 809.
romdimethylanilin, Jodmethylat (v. Braun) 55.
romdinitrobenzophenon (Montagne) 1022.
romdinitrophenanthrenchinon (Mukherjee, Watson) 658.
romdinitroxanthen (Dhar) 1163.
romdiphenoxydiphenylmethan (Gomberg, van Stone) 1018.
romessigsäure, Salze, u. Alkalien (Senter, Wood) 996.
romhydrazobenzol (Stieglitz, Graham) 1130.
romhydrozimtsäure, aktive, u. prim. Amine (Fischer, v. Mechel) 379.
romide, s.: *Bromwasserstoff*.
romisopropylamin (Gabriel) 726.
romkresolpurpur, u. Best. der H-Ionenkonz. (Clark, Lubs) 1068.
rommethylchinolin (Fischer, Guthmann) 739.
romnitroanilinophenanthrenchinon (Mukherjee, Watson) 658.
romnitrobenzophenon (Montagne) 1022.
Bromnitrophenanthrenchinon (Mukherjee, Watson) 658.
Bromnitrophenylbrombutyrophenon (Kohler) 799.
Bromnitrophenylbutyrophenon (Kohler) 798.
Bromnitrophenylvalerophenon (Kohler) 799.
Bromoform, Absorpt.-Spektr. (Massol, Faucon) 726. — Vergiftungsfall (Rattner) 511.
Bromopiansäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571. — Ester, Acetylverbb. (Wegscheider, Späth) 652.
Bromoxyanthrachinon (Farbwerke) 533*.
Bromoxynaphthochinon (Dimroth, Schultze) 138.
Bromoxytriphenylcarbinol (Gomberg, van Stone) 1018.
Brompalmitinsäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1141.
Bromphenolblau, u. Best. der H-Ionenkonz. (Clark, Lubs) 1068.
Bromphenylbromdiphenyltelluroniumdibromid (Lederer) 730.
Bromphenylcyanbrenztraubensäure, Ester, desmotrope Formen; Keto-Enolisomerie (Opolski, Czaporowski etc.) 903.
Bromphenylessigsäure, Nitril (Opolski, Czaporowski) 905.
Bromphenyloxalessigsäure, desmotrope Formen (Opolski, Czaporowski etc.) 903.
Bromphenylphenylanilidomethylenpyrazolon (Dains, O'Brien etc.) 1027.
Bromphenylphenylbenzalpyrazolon (Dains, O'Brien etc.) 1027.
Bromphenylphenylpyrazolon (Dains, O'Brien etc.) 1027.
Bromphenylphenylpyrrolon (Almström) 141.
Brompropionsäure, opt.-aktive, u. prim. Amine (Fischer, v. Mechel) 379. — NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1140. — Salze, u. Alkalien (Senter, Wood) 996. — Phenylester (v. Auwers, Hilliger) 1152.
Brompyridin (Tschitschibabin, Rjasanzew) 228.
Bromstearinsäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1141.
Bromthymolblau, u. Best. der H-Ionenkonz. (Clark, Lubs) 1068.
Bromthymolsulfonphthalein (Lubs, Clark) 1068.
Bromtoluolsulfaminoanthrachinon (Ullmann, Eiser) 731.
Bromtolylhydrazin, u. Benzoylverb. etc. (Chattaway, Hodgson) 471.
Bromtriäthylglycin, Amid (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 207*.
Bromtriäthylphosphinacetaldehyd (Caldwell) 215.
Bromtrimethylglycin, Amid (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 207*.

Bromtrinitromethan (Chattaway, Harrison) 123.
Bromtrinitroxanthon (Dhar) 1163.
Bromwasserstoff,Dichte,absol. (Moles) 301. 545. — monomolekularer, F. u. Kp. (Oddo) 372. — u. Licht (Coehn, Stuckardt) 453. — u. Alkohole (Norris, Watt etc.) 556. — Salze, u. Benzoylchlorid, u. Xylol (Menschutkin) 315.
Bromxanthon (Dhar) 1163.
Bromzahl, s.: *Fette.*
Bromzimtsäure (Reich, Chaskelis) 905.
Bronzen, Änder. der Struktur beim Glühen (Rawdon) 204.
Brot, aus Reis- u. Weizenmehl (Lindet, Arpin etc.) 756. — Amylolyse, u. Salze (Effront) 69. 675. — Backen, Verwend. v. Hirschhornsalz (Murtfeldt) 103. — Unters. (Beythien, Hempel) 677. — Best., v. Kartoffeln (Klostermann, Scholta) 847. — N-Brot, Kraftbrot (Jalowetz) 588.
Brucin, opt. Eigenschaften (Wright) 1071. — Dissoz.-Konstante (v. Weisse, Meyer-Lévy) 1030. — u. Phenoxacetharzsäuren (Cohn) 1150.
Brutschrank, f. den Feldgebrauch (Hesse) 627.
Büretten, Verwend. des Noniusses (Friedrichs) 784.
Bulfogin, Vork., im Senso (Shimizu) 749.
Bulfotoxin, Vork., im Senso (Shimizu) 749.
Burnus (Kind) 285.
Butter, Unters. (Beythien, Hempel) 676. — Nachw., v. Hartfett u. Talg (Amberger) 351. — Best., v. Stearinsäure (Holland, Reed etc.) 350.
Buttersäure, u. katalyt. Redukt. mittels Pt (Böeseken, Bilheimer) 172. — u. Nitrophenylhydrazin (Dakin) 1120. — u. unbefruchtete Seesterneier (Lillie) 748.
Buttersäureisopropylessigsäureanhydrid (Verkade) 171.
Butylalkohol (Willcox, Brunel) 1114. — Vork., in Daturaöl (Ssiwolobow) 227. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Aldehydalkoholate (Willcox, Brunel) 1114.
Butylbenzol, tert., Kompressibil. (Richards, Shipley) 643.
Butylchloralbutylalkoholat, u. Alkohole (Willcox, Brunel) 1114.
Butylmalonsäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1141.
Butylnorkodein (v. Braun) 19.
Butyltoluol (v. Auwers) 1148.
Butylxylol, u. Königswasser (Datta, Fernandes) 1133.
Butyraldehyd, u. Semicarbazon, u. Nitrophenylhydrazon; Naphthocinchoninsäurederivat etc. (Harries, Oppenhein 992.
Butyrchlorbromanilid (Chattaway, Clemo)
Butyrolacton (Johansson) 557.

C . . ., s. a.: *K . . .* u. *Z . . .*
Cadmium, Polarisation, u. Alkohol (Isg ryschew) 211. — X-Strahlenspekt (de Broglie) 723. — Teilchen, Brownsch Bewegung (Schidlof, Targonski) 368. - Dampf, Verdichtung an abgekühlte Flächen (Knudsen) 448. — Atomgew Best., elektrolyt. in $CdBr_2$ (Baxte Grose etc.) 554. — Elektroanalys Trenn. v. Sn (Schoch, Brown) 1074.
Cadmiumbromid, u. Atomgew. des C (Baxter, Grose etc.) 554.
Cadmiumchromat (Milbauer) 1111.
Cadmiumkupferchlorid, Verbb., mit Pyr din (Spacu) 579.
Cadmiumnickelchlorid, Verbb., mit Pyridi (Spacu) 579.
Cadmiumoxyd, u. O; u. $Cr(OH)_3$ (Milbaue 1110.
Caesium, X-Strahlenspektr. (de Broglie) 72
Caesiumazid, Zers. (Tiede) 637.
Caesiumhydroxyd, u. Ozon; ozonaures C (Traube) 547.
Calciglycin 418.
Calcit, s.: *Calciumcarbonat.*
Calcium, Spektr. (Siegbahn, Stenström 549; (Meißner) 634. — Verhältnis z Mg im Boden, u. Pflanzenwachstu (Wyatt) 925; u. Zuckerrüben (Fallad Greisenegger) 685. — Nachw., u. S u. Ba (Raikow) 844; in Pflanzen (Mc lisch) 601. 844. — Best. (Cahen, Hurt ley) 1190; in natürlichen Wässern (Kay Newlands) 347. — Salze, u. Darment zündungen (Leo) 188. — s. a.: *Stoffwechsel.*
Calcium . . ., s. a.: *Kalk . . .*
Calciumaluminat, in Portlandzement (Ran kin) 961.
Calciumazid, Zers. (Tiede) 637.
Calciumcarbonat, Formen, Aragonit, Calci etc.; Hexahydrat (Johnston, Merwin etc. 787. — Löslichkeitskurve (Johnston Williamson) 690. — System, mit NH_4C (Warynski, Kouropatwinska) 983. — aus Bauschutt (Koch) 966*. — palladi niertes, u. Halogenbest. mittels katalyt Redukt. (Busch, Stöve) 199. — Calcit Konfiguration (Pfeiffer) 839; aus den Harz (Viola) 1185; Pyro- u. Piezoelektriz (Voigt) 539; Aragonit, Röntgenogramm (Jaeger, Haga) 450.
Calciumchlorid, u. Fettsäuren (Fischer 700. — in Mehl (Schlüter) 244*. — u Pflanzen (Vageler) 30. — u. Zahncarie

(Amsler) 73. — u. Entzündung des Froschmesenteriums (Ikeda) 233.
lciumchromat (Milbauer) 1111.
lciumdicarbonat, Lösl., Zus. (Cavazzi) 873.
lciumfluorid, Flußspat, Koordinationszahl (Pfeiffer) 839; Radioaktivität (Henrich) 689.
lciumhydroxyd, trockenes (Eckardt, Hotog) 782*.
lciumhyponitrit (Rây, De) 169.
lciumjodid, Verb., mit SO_2 (Ephraim, Kornblum) 722.
lciumoxyd, Aufbereitung (Mühlen) 624*. — u. O; u. $Cr(OH)_3$ (Milbauer) 1111. — u. Trocknen v. Brennstoffen (Schimansky) 113*. — u. Enthaarung (Wood, Law) 358. — verkalkte Wurzeln v. Pinus sylvestris etc.; Kalktuffe (Grüß) 1033. — Verbb., mit Al_2O_3 (Rankin, Mervin) 983.
lciumphosphat, in Düngemitteln (Zollenkopf) 291*. — s. a.: *Superphosphat.*
lciumsilicat, Di- u. Tricalciumsilicat, im Portlandzement (Rankin) 961.
lciumsulfat, Gehalt, der Sulfitlauge (Hägglund) 691. — Maximum der Lösl. (Le Chatelier) 454. — Best., in Goldschwefel (Wleck) 521. — Gips, Röntgenogramm (Haga, Jaeger) 450; X-Strahlenspektr. (Cermak) 866; Gleichgewichtswärme, u. Löslichkeitsmaximum (Colson) 214; Erstarren, u. Alkohol (Astruc, Canals) 3; (Canals) 548; u. Darst. v. elektr. Kraftfeldern (Fischer) 631; u. Darst. v. H_2SO_4 (Precht) 1082; Best., des hygroskopischen u. Gesamtwassers (Canals) 770. — Anhydrit, Röntgenogramm (Jaeger, Haga) 450; (Rinne) 543; Koordinationszahl (Pfeiffer) 839.
lciumsulfid, phosphoresc. (Breteau) 3.
lciumsulfit, in der Sulfitlauge (Hägglund) 691.
llistephin (Willstätter, Burdick) 1155.
lmusöl (Schimmel) 1015.
lorimeter, adiabat. (Daniels) 1099. — zur Best. der Wärmemengen in der Luft (Prött) 781*.
ltha palustris (Keegan) 497; (Poulsson) 826.
mphen (Tsakalotos, Papaconstantinou) 1015.
mpher, Vork., im Öl v. Cinnamonum Oliveri (Hargreaves) 1149. — Dampfdruck (Datin) 1015. — u. Blutkreislauf (Leone) 503. — u. Derivv., Wrkg., auf das Froschherz (Leyden, v. d. Velden) 408. — u. Behandl. v. Mund- u. Rachenkrankh. (Barbano) 344. — d-, l- u. i-Campher, Wrkg. (Joachimoglu) 408. — Best., im Campherspiritus (Kollo) 112.
Campherchinon, Redukt., photochem. (Cohen) 480.
Camphersäure, Mg-Salz, Assoz. (Berkeley, Hartley) 712. — Menthylalkylester (Cohen, Woodroffe) 322. — Anhydrid, u. Spalt. racem. Alkohole (Mascarelli) 15. 390.
Campholansäure (v. Kregten) 387.
Campholensäure (v. Kregten) 387.
Canangaöl (Schimmel) 1015.
Candelit (v. Leent) 526.
Candiolin 418; (Impens) 159; (Burchard) 344; (Gött) 946.
Cannabis indica, Empfänglichkeit, veränderte (Myers) 831.
Cantharen (Rudolph) 925.
Cantharidin (Rudolph) 923. 924.
Capillar . . ., siehe auch: *Oberflächen . . .*
Capillarität, in der chem. Industrie (Mc Lewis) 354.
Capillarschicht, Struktur (Bakker) 537. 971.
Capparis, Vork., organ. Kalkkugeln u. Kieselkörper (Molisch) 404.
Caprinsäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1141.
Caprondisulfosäure (Nottbohm) 796.
Capronsäure, Salze, Hydrotropie (Neuberg) 971.
Caprylsäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1141.
Carbäthoxydimethylaminobenzaldoxim (Brady, Dunn) 1137.
Carbäthoxylnitrobenzaldoxim (Brady, Dunn) 1137.
Carbamid, siehe: *Harnstoff.*
Carbaminsäure, NH_4-Salz (Badische) 115*.
Carbanilinodimethoxybenzaldoxim (Brady, Dunn) 1137.
Carbanilinonitrobenzaldoxim (Brady, (Dunn) 1136.
Carbanilinooxybenzaldehyd (Brady,Dunn) 1137.
Carbazol (Cassella) 534*.
Carbene (Marcuson) 778.
Carboazid 417.
Carbocalcin 418.
Carbohydrol 418.
Carbolineum (Messner) 684.
Carbomethoxyvanillin (Mosimann, Tambor) 901.
Carbonsäuren, s.: *Säuren.*
Carbonylaminophenol, Bldg., nach Salvarsaninjekt. (Sieburg) 190.
Carboxäthyl . . ., s.: *Carbäthoxy . . .*
Carboxylmethylphenylchlorbrenztraubensäure, Ester (Staudinger, Mächling) 892.
Carboxymethylnitrophenylpropandion, Phenylhydrazon (Borsche, Stackmann etc.) 1004.

Carcinom (Oswald) 942. — Entw. (Blumenthal) 942. — v. Mäusen, u. Rattenblutserum (Scaffidi) 104.
Carmin, u. Färbung v. Bindegewebe (Heidenhain) 424.
Carminsäure (Dimroth, Fick) 137; (Dimroth, Schultze) 138.
Carnallit, Staßfurter, Jodgehalt (Winkler) 840.
Carotin, Vork., in den Blättern v. Ficus javanica (Molisch) 403.
Carragheen, Gallerte, als Massiermittel (Müller) 1179.
Carvacrolacetsäure, u. CH_2O (Cohn) 1151.
Carvon, Diozonid, Diozonidperoxyd (Harries, Neresheimer) 993.
Casein, Herst., Verwend. (Ljubowski) 1056; aus Ziegenmilch (Bosworth, van Slyke) 746. — Lsgg., Adsorpt. durch Al_2O_3 (Rakusin, Flier) 230. — u. Phenol-Formaldehydkondens. (Berend) 1201. — u. Phenoxacetharzsäuren (Cohn) 1150. — u. Fibrin (Herzfeld, Klinger) 334. — Farbenreaktt. (Rakusin, Braudo etc.) 428. — Na-Verb. (Rakusin, Braudo) 330.
Caseinogen (Mellanby) 1031.
Cassiaöl (Schimmel) 1016.
Catgut (Goris) 235. 514.
Cellodextrin, u. Essigsäureanhydrid (Böeseken, v. d. Berg etc.) 173.
Cellose, Heptaacetat, opt. Aktivität (Hudson, Sayre) 1123.
Celluloid, ähnliche Massen (E. J. du Pont de Nemours Powder) 246*.
Cellulose, Lsg. durch Schweizers Reagens (Spiro) 100. — Acetolyse, Acetylier. (Böeseken, v. d. Berg etc.) 173. — Überführ. in vergärbare Kohlenhydrate (Peche) 205*. — Best., in Kautschuk (Hillen) 606. — Gebilde daraus (Steimmig) 43*. — s. a.: *Baumwolle, Sulfitcelluloseablauge etc.*
Cephaelin, u. Allyläther etc. (Karrer) 921.
Cephalin (Darrah, Mc Arthur) 827.
Cer, X-Strahlenspektr. (de Broglie) 724. — Cerosalze, u. $KMnO_4$, u. Persulfate (Barbieri) 3.
Cerdioxyd, s.: *Cerioxyd.*
Cerebrin (Rosenheim) 1171.
Cerebron (Rosenheim) 1171.
Cerebrospinalflüssigkeit, Kreislauf (Dixon, Halliburton) 185. — Reaktt. (Sachs) 185.
Cerioxyd, Redukt., bei hohen Drucken (Newbery, Pring) 52.
Cerkobalticyanid, s.: *Kobalticyanwasserstoff.*
Ceroxyd, u. $Cr(OH)_3$ (Milbauer) 1110. — Gruppe, Lösl. in Säuren (Chase) 249.
Cerussit, Röntgenogramm (Jaeger, Haga) 450.
Cetylakohol, u. HBr (Norris, Watt etc.) 557.
Cetylbromid (Norris, Watt etc.) 557.
Chalicin (Messner) 684.
Chalybit, Konfiguration (Pfeiffer) 839.
Chartreux, s.: *Spirituosen.*
Chaulmoograöl (Rakusin, Flier) 331. — u. Immunisier. (Busquet) 341.
Chaulmoograsäure (Rakusin, Flier) 331.
Chebulinsäure (Fischer, Bergmann) 132.
Chemie, s. a.: *Allgemeine Chemie, Elektrochemie, Analytische Chemie etc.*
Chemiluminescenz (Thomson) 1.
Chemische Industrie (Armstrong) 283. — Verwend. von Schwebe- u. Hängebahnen (Dietrich) 284. — u. Capillarität (Mc Lewis) 354. — in England (Hill, Morson) 1081; in Deutschland (Großmann) 284; in Spanien 852; in Indien 525.
Cherry Tooth Paste 417.
Chinaalkaloide, s.: *Alkaloide.*
Chinaeisenelixir, hypophosphithaltiger (Barbano) 344.
Chinaketone (Kaufmann, Rothlin etc.) 1165.
Chinazolin, Derivv. (Bogert, Scatchard) 1189.
Chinhydrone, Absorpt.-Spektr.; aus Chloranil, Dichlorchinon u. Hexamethylbenzol etc. (Lifschitz) 900.
Chinidin, opt. Eigenschaften (Wright) 1071.
Chinin, opt. Aktivität (Montemartini, Bovini) 496; (Wright) 1071. — u. Urease (Onodera) 1168. — Behandl. (Mühlens) 993. — u. Tumor (Joannovics) 512. — u. Rotlaufbacillen (Loeser) 750. — u. B. typhi murium (d'Hérelle) 197. — Nachw., neben Strychnin (Filippi) 604.
Chinizarin, Absorpt.-Spektr. (Meek, Watson) 659.
Chinizarinchinon, s.: *Anthradichinon.*
Chinoide, m-Chinoide (Bamberger) 223.
Chinolin, Dichte etc. (Bramley) 128. — spezif. Wärme (Bramlay) 476. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Maleinsäure (Lutz) 216. — u. Alkylnitrite; Chinolinnitrat (Addy, Macbeth) 1164. — Chlorat (Datta, Chondhury) 566. — Verb., mit Phenol (Bramley) 474.
Chinon, s.: *Benzochinon.*
Chinondiacridon (Scharwin) 16.
Chinondianthranilsäure (Scharwin) 16.
Chinone, o-Chinone, Kupplung, mit Indoxyl etc., u. Indigochromophor (Claasz) 920. — Oxime (Kehrmann) 86.
Chinotoxine (Kaufmann, Rothlin etc.) 1164.
Chloanthit (Beutell) 1187.
Chlor, Ausdehnungskoeff. (Leduc) 973. — Röntgenspektr. (Siegbahn, Stenström) 549. — Lsg., in CCl_4, Partialdruck (Hildebrand) 1101. — Aktivität; Verb., mit H (Bodenstein) 545; (Volmer) 545. — u. $Na_2S_2O_3$ (Self) 248. — u. Sterilis. v.

Wasser (Ornstein) 362*; (Zamkow) 433. — Nachw., im Trinkwasser (Le Roy) 31. 954. — Best., gravimetr. (Murmann) 427; im Harn, nach Volhard (Heiduschka) 347. — Chlorwasser (Faust) 529*.
Chloracetaminobenzochinon (Farbwerke) 117*.
Chloracetanilid, s.: *Chloranilin.*
Chloracetyl . . ., s. auch: *die betreffende Stammverb.*
Chloracetylen (Sastry) 306.
Chloräthyl, s.: *Äthylchlorid.*
Chloräthylbenzol (Datta, Fernandes) 1133.
Chloral, u. Entzündung des Froschmesenteriums (Ikeda) 233.
Chloraläthylalkoholat (Willcox, Brunel) 1114.
Chloralamylalkoholat, u. Alkohole (Willcox, Brunel) 1114.
Chloraldipyridylamin (Fischer, Steinhäuser etc.) 740.
Chloralhydrat, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Hydrazin, u. Azine (Knöpfer) 469. — u. Wrkg. v. Novocain (Hatcher, Eggleston) 750. — Empfänglichkeit, veränderte (Myers) 831.
Chloramine (Messner) 683. — antisept. Wrkg. (Dakin, Cohen etc.) 1047.
Chloranil, Bldg., aus organ. Verbb. u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Hexamethylbenzol; Chinhydron (Lifschitz) 900.
Chloranilin, u. Acetylverb., Nitrier. (Lobry de Bruyn) 1128.
Chloranthrachinon, u. Aminobenzaldehyd (Kalischer, Mayer) 814.
Chloranthrachinoncarbonsäure (Ullmann) 91.
Chlorbenzaldehyd, u. Aminoanthrachinon (Kalischer, Mayer) 813.
Chlorbenzol, Dichte etc. (Bramley) 128. — u. Benzol, Lösl. (Hildebrand) 1101. — Überführ., in Anilin u. Ni (Wibaut) 380.
Chlorbenzolsulfochloramid (Dakin, Cohen etc.) 1048.
Chlorbenzolsulfosäure, Chlorid, Zers., photochem. (Olivier) 1131.
Chlorbenzophenon, Nitrier. (Montagne) 1022.
Chlorbenzotrichlorid, u. Dioxybenzolcarbonsäureester (Farbenfabriken) 292*.
Chlorbenzoylenanthranil (Schaarschmidt) 487.
Chlorbenzyläthyläther (Leonard) 470.
Chlorbenzylalkohol (Leonard) 470.
Chlorbenzylbromid (Leonard) 470.
Chlorbrombenzolazonaphthol (Chattaway, Clemo) 10.
Chlorbromcarbanilidsäure, Ester (Chattaway, Clemo) 9.
Chlorbrommagnesium, u. Äther (Domanitzki) 313.
Chlorbrommalonanilidsäure (Chattaway, Clemo) 9.
Chlorbromoxanilidsäure (Chattaway, Clemo) 9.
Chlorbrompropan, u. Mg (Domanitzki) 313.
Chlorcalcium, s.: *Calciumchlorid.*
Chlorchinizarin (Dimroth, Schultze) 139.
Chlorchinolin (Fischer, Guthmann) 739.
Chlorcrotonsäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1141.
Chlordiaminobenzophenon (Montagne) 1024.
Chlordimethylanilin (v. Braun) 55.
Chlordinitrobenzophenon (Montagne) 1023.
Chlordioxynaphthsultam (Zincke) 807.
Chlordiphenoxydiphenylmethan (Gomberg, van Stone) 1019.
Chloressigsäure, Lsg., in Benzol u. Ä., u. Licht (v. Euler) 313. — u. Mol.-Gew. des Wassers (Oddo) 371. — u. Formaldehydharze (Cohn) 1150. — u. Ester; Additionsverbb. (Kendall, Moore) 976.
Chlorfluoren (Staudinger, Gaule) 888.
Chlorfumarsäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1142.
Chloride, s.: *Chlor, Chlorwasserstoff.*
Chlorisoamylen (Ostromysslenski) 308.
Chlorjodäthylen, u. Mg (Domanitzki) 313.
Chlorkairolin (v. Braun) 55.
Chlorkalk, u. Wassersterilis. (Langer) 354.
Chlormethantricarbonsäure, Esterchlorid (Staudinger, Becker etc.) 894.
Chlormethylanthrachinon (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 289*.
Chlormethylchinolin (Fischer, Guthmann) 739.
Chlormethylhydrindon (v. Braun, Heider) 177.
Chlormethylhydrozimtsäure (v. Braun, Heider) 177.
Chlormethylindandion (v. Braun, Heider) 177.
Chlormethylzimtsäure, u. Dibromid etc. (v. Braun, Heider) 178.
Chlormilchsäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1140.
Chlornaphthsultamchinon (Zincke) 804.
Chlornaphthsultamphenazin (Zincke) 807.
Chlornitrobenzolazoacetessigsäure, Azofarbstoffe daraus (Farbenfabriken) 439*.
Chlornitrobenzophenon (Montagne) 1021. 1023.
Chlornitrodiphenylmethan (Montagne) 1021.
Chloroform, Dampfdichte (Blackman) 714. — u. Benzol; Lösl. (Hildebrand) 1101. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — Zers., durch den elektr. Bogen (Tarczynski) 555.
Chlorophyll, Synthese (Jona) 815. — Spektr.

(Weigert) 449. — Unterss. von Willstätter (Wibaut) 660; (Franck) 1153. — s. a.: *Assimilation.*
Chlorosan 418.
Chloroxyanthrachinon, Überführ. in Küpenfarbstoffe (Wedekind) 621*.
Chloroxychinolin, Cersalz (Ges. für Chem. Ind.) 116*.
Chloroxynaphthsultamchinon (Zincke) 805.
Chloroxytriphenylcarbinol (Gomberg, van Stone) 1019.
Chlorpentaäthylaminochromisalze, s.: *Chrom.*
Chlorphenol, spezif. Wärme etc., Dichte; Verb. mit Anilin (Bramley) 474. 476. — u. S_2Cl_2 (Richter) 90.
Chlorphenylazid (Ponzio) 647.
Chlorphenylazoformhydroxamsäure (Ponzio) 647.
Chlorphthalid (Gabriel) 387.
Chlorpikrin, Bldg., aus organ. Verbb. u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134.
Chlorpyridin (Tschitschibabin, Rjasanzew) 228. — u. Aminopyridin (Fischer, Steinhäuser etc.) 740.
Chlorpyronin (v. Braun, Aust) 59.
Chlorsäure, u. Jodide; u. Ferrisalze (Pissarshewski, Awerkiew) 301. — Vergiftung, u. Nachw. v. Hämatin im Blute (Feigl) 186. — Salze, Aktivier., durch Os, u. Best. v. H (Hofmann) 598; organ. (Datta, Chondhury) 565.
Chlortoluchinon, Oxim (Kehrmann) 86.
Chlortoluol (Badische) 860*. — Überführ., in Toluidin, u. Ni (Wibaut) 380.
Chlortriäthylphosphinacetaldehyd (Caldwell) 215.
Chlortriäthylphosphinacetat (Caldwell) 215.
Chlorwasserstoff, Bldg., (Bodenstein) 545; (Volmer) 545. — (Heilbronn, Brandenburg) 1094*; (Howard) 1094*. — Ausdehnungskoeff. (Leduc) 973. — Absorpt.-Spektr. im Infrarot (Callow, Mc Cullagh Lewis etc.) 124. — monomolekularer, F. u. Kp. (Oddo) 372. — wäss. Lsg., freie Energie (Ellis) 544. — Ionen, Aktivität (Ellis) 786. — u. Licht (Coehn, Stuckardt) 453. — u. Alkohole (Norris, Watt etc.) 556. — Reakt., mit HNO_3 (Briner) 83. — Analyse, u. schwimmende Gleichgewichte (Richards, Harris) 628. — Salze, u. Radiumstrahlen (Mayer, Przibram) 633; u. Benzoylchlorid u. Xylol (Menschutkin) 315..
Chlorxylol (Datta, Fernandes) 1133.
Cholera, Behandl. (Arneth) 590. — Schutzimpfung (Plange) 104; (Kaup, Kretschmer) 513.
Cholerabacillen, s.: *Bakterien.*
Cholestan (Windaus) 468.
Cholestanol (Windaus) 467.
Cholesterin, aus „Senso" (Shimizu) 749. — u. Dimethylsulfat (Rosenheim) 1192. — Überführ., in Koprosterin (Windaus) 467. 995. — Reakt., v. Liebermann-Burchard (Sieburg) 201. — Best., im Blut (Bloor) 773. — Ozonide; Benzoat; Thioozonid (Dorée, Orange) 84. — Propionat, Benzoat etc., Sphärolithe (Gaubert) 466.
Cholesterinoxyd (Lifschütz) 877.
Cholesterylchlorid (Windaus) 468.
Choleval (Baer) 343. — u. Gonorrhoe (Friboes) 156.
Cholin, aus Caltha palustris (Poulsson) 826. — Vork., im Gehirnlecithin (Darrah, Mc Arthur) 827. — u. Sacralnerven (Macht) 505. — Nachw., kleiner Mengen; Schicksal im Tierkörper (Guggenheim, Löffler) 109. — Homologe (v. Braun) 5. — Chlorid, u. Behandl. v. Narben (Rassiga) 592; (Burkard) 1182. — Ester, Wrkg. (Fühner) 832.
Cholsäure, Salze, Gelbldg., u. Gelverwitterung (Schryver) 95.
Chondrin, Farbenreaktt. (Rakusin, Braudo etc.) 428.
Chondroitinschwefelsäure, Vork., im Pferdeharn (Sahlstedt) 186.
Chrom, Passivität (Bennett, Burnham) 875. — Spektr. (Meißner) 634. — Röntgenspektr. (Siegbahn, Stenström) 549. — Best., in Ferrochrom (Herwig) 693. — Chromosalze, u. Redukt. v. Acetylen (Traube, Passarge) 550; Darst., durch elektrolyt. Redukt. v. Chromisalzen (Traube, Goodson) 549. — Verbb., u. Photographie (Crowther) 974. — Trirhodanatoaquodiamminchrom, Anilin-, Brucinsalz etc. (Werner) 457. — Chlorpentaäthylaminochromisalze (Mandal) 309. — Benzoate; Hexabenzoatotrichromisalze (Weinland, Spanagel) 87.
Chromalaun, Krystallwasserabgabe, u. Licht (Beutel) 638.
Chrombrühe, s.: *Gerberei.*
Chromchlorür, u. Redukt. v. Acetylen (Traube, Passarge) 550.
Chromgelb (Milbauer, Kohn) 303.
Chromhydroxyd (Wood, Black) 170.
Chromichromat (Milbauer) 1111.
Chromisulfat, Redukt., elektrolyt. (Traube, Goodson) 549.
Chromlegierungen, s. a.: *Stellit.*
Chromodiammindiaquorhodanid, s.: *Chrom.*
Chromoform 418. — als Fixationsmittel (Simons) 425.
Chromoisomerie (Ismailski) 251; (Kauffmann) 444. — der Phenylacridinsalze (Behrmann, Danecki) 230; (Hantzsch) 818.

hromoniumsalze (Ismailski) 251.
hromophor, der Indigofarbstoffe (Claasz) 917.
hromoxyd, Magnetismus (Sone, Ishiwara) 1110. — Peptonisation (Bancroft) 456. — u. O; u. Metalloxyde; Bldg. v. Chromaten (Milbauer) 1111. — Unters. (Field) 240. — Verbb., aus Chromaten (Chem. Fabr. Weiler-ter Meer) 206*.
hromsäure, Überführ. in Chromoxydverbb. (Chem. Fabr. Weiler-ter Meer) 207*. — Salze, Darst., aus Oxyden u. $Cr(OH)_3$ (Milbauer) 1110.
hromstahl, s.: *Stahl.*
hrysanthemin (Willstätter, Bolton) 1154; (Willstätter, Weil) 1159.
hrysensäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
hrysodiphensäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
hrysoidin, u. Vitalfärbung (Skraup) 822.
hrysophansäure (Keegan) 1166.
icer arietinum, Keimung (Zlataroff) 332.
ichorium intybus, Vork., eines Inulin koagulierenden Enzyms (Wolff) 148.
ignolin, Verwend., bei Psoriasis (Unna) 339.
incholoipon, Benzoylverb (Kaufmann, Rothlin etc.) 1164.
incholoiponsäure, Nitril, Benzoylverb. (Kaufmann, Rothlin etc.) 1164.
inchonaalkaloide, s.: *Alkaloide.*
inchonidin (Biddle) 820. — opt. Eigenschaften (Wright) 1071.
inchonin (Biddle) 820. — opt. Aktivität (Montemartini, Bovini) 496; (Wright) 1071.
inchoninsäure (Kaufmann, Rothlin etc.) 1164.
inchoticin, u. Benzoylverb., Methylsulfomethylat (Kaufmann, Rothlin etc.) 1164.
inchotin (Kaufmann, Rothlin etc.) 1164.
inchotoxin (Biddle) 820. — s. a.: *Cinchoticin.*
innam . . ., s. a.: *Zimt . . .*
innamalacetophenon (Giua) 572.
innamalanilin, Salze, Chromoisomerie (Ismailski) 252.
innamalbiphenylenhydrazon (Blom) 1007.
innamalfluoren, u. Färbung v. Kautschuk (Ostromysslenski) 357.
innamalphenylimin, Salze, Chromoisomerie (Ismailski) 252.
innamonum Oliveri, äth. Öl (Hargreaves) 1149.
innamoyldiazoessigsäure, Ester (Staudinger, Becker etc.) 894.
innamyliden, s.: *Cinnamal . . .*
itraconsäure, Redukt., katalyt. (Böeseken) 126.
itraconylbromtolylhydrazid (Chattaway, Hodgson) 472.
Citraconyldibromphenylhydrazid (Chattaway, Ellington) 473.
Citraconyldichlorphenylhydrazid (Chattaway, Ellington) 473.
Citronenöl (Schimmel) 1015.
Citronensäure, Vork., in Heidelbeeren (Harris, Thrams) 1170. — Extraktionsgeschwind. aus wäss. Lsg. (Pinnow) 954. — u. Anämie (Schrumpf) 73. — u. Herst. v. Kunsthonig (Paul) 195. — Nachw., in Arznei- u. Genußmitteln (Broeksmit) 775. — Salze (Pickering) 304. — Mg-Salz, offizinelles (Léger) 75. 762.
Citrusfrüchte, Verwert. (Mc Dermott) 155.
Cleveit, Radioblei daraus, Dichte (Richards, Wadsworth) 986.
Clupanodonsäure, Verh. bei der Härtung v. Tran (v. Leent) 527.
Co . . . s. a.: *Ko . . .*
Cobragitt, s.: *Toxine.*
Cocain, opt. Eigenschaften (Wright) 1071. — u. Hg-Benzoat; Unverträglichkeit (Guyot) 761. — Pharmakol. (Hatcher, Eggleston) 750. — Wrkg., u. Strychnin (Mc Guigan, Keeton etc.) 233. — u. Herz (Weiler) 505.
Coccinsäure (Dimroth, Fick) 136.
Coelenteraten, Verdauung, Selbstverdauung (Haase) 407.
Cölestin, Röntgenogramm (Jaeger, Haga) 451. — Pyro- u. Piezoelektriz. (Voigt) 539.
Cörulein, Kondens., mit Anilin etc. (Farbwerke) 781*.
Cöruleoellagsäure (Bleuler, Perkin) 569.
Coffein, s.: *Kaffein.*
Colchicin (Merck) 662. — Dissoz.-Konstante (v. Weisse, Meyer-Lévy) 1030.
Colibacillen, s.: *Bakterien.*
Collargol, u. Typhus (Brünn) 197.
Conhydrin, Dissoz.-Konstante (v. Weisse, Meyer-Lévy) 1030.
Coniin, Dissoz.-Konstante (v. Weisse, Meyer-Lévy) 1030. — Wrkg., u. Curare (Ikeda) 188.
Coniincrocetin (Tunmann) 279.
Corbinoeffekt (Chapman) 867.
Cordit, u. Best. des Dampfdrucks v. Nitroglycerin (Marshall, Peace) 376.
Corianderöl, Jodzahl (Marcille) 849.
Corydalin (Gadamer) 400.
Corydalinsulfosäure (Gadamer) 401.
Cotoin, Giftigkeit (Jodlbauer, Kurz) 100.
Cottonöl, u. Wasser; Unters. der Emulsionen (Fischer, Hooker) 47. — Härtung (v. Leent) 526. — Raffinationsrückstände (Keutgen) 703.
Crocetin, Nachw. (Tunmann) 279.
Crotalus adamanteus, Giftwrkg. (Camus, Césari etc.) 152.
Crotonöl (Comte) 510.
Crotonsäure, Redukt. katalyt. (Böeseken)

125. — u. Nitrophenylhydrazin (Dakin) 1120. — Chlorid (Staudinger, Becker etc.) 894.
Crotylalkohol, Acetat (Ostromysslenski) 308.
Crustaceen, Ca-Gehalt der Hülle (Paul, Sharpe) 151.
Cryogenin, u. Färbung v. Harn (Gallois, Mouchel) 605.
Cumaronharz, s.: *Harz.*
Cupferron, u. Trenn. v. Fe u. Th (Thornton) 1190.
Cupr . . ., siehe auch: *Kupfer . . .*
Cuprein, u. Titansäure (Denigès) 959.
Cuprichlorid, Hydrate, Dampfdruck (Derby, Yngve) 1111. — s. a.: *Atakamit.*
Cuprichromat (Milbauer) 1110.
Cuprioxyd, Dissoziationstemp. (Hedvall) 1112. — $Cr(OH)_3$ (Milbauer) 1110.
Cuprisulfat, wäss. Lsg., Dichte (Holler, Peffer) 640. — u. Ackerbau (Cencelli) 106; (Soave) 106. — u. Nachw. angreifender CO_2 (Winkler) 1067.
Cuprithiocyanat, s.: *Rhodanwasserstoff.*
Cuprochlorid, u. CO (Hofmann, Schibsted) 600. — u. Darst. v. Pyridinhomologen nach Ladenburg (Tschitschibabin, Rjumschin) 147.
Cuprosulfid, System Cu_2S-FeS (Schad, Bornemann) 422.
Curaçao, s.: *Spirituosen.*
Curare, Verwend., zum Walfischfang (Poulsson) 407. — Wrkg. (Boruttau) 1046; u. Coniin (Ikeda) 188. — u. Muskeln (Paton, Findlay) 149. — u. Kreatingehalt der Muskeln (Riesser) 1039. — u. Leptodactylus ocellatus (Camis) 68.
Cyan, Allotropie (Terwen) 296. — Ausdehnungskoeff. (Leduc) 973. — Verbrenn., durch disruptive elektr. Entladung (Thornton) 371. — Verbb., Darst. (Lindblad) 616*.
Cyanamid, u. Mol.-Gew. des Wassers (Oddo) 371. — NH_3 daraus (Landis) 204. — u. Synthese v. Cyaniden (Stähler) 897. — in Düngemitteln (Zollenkopf) 291*. — s. a.: *Kalkstickstoff.*
Cyanaminodiphenylamin (Borsche, Stackmann etc.) 1004.
Cyanessigsäure, Ag-Salz, Ammoniakat (Bruni, Levi) 640.
Cyanglutaconsäure, Ester (Verkade) 560.
Cyanglyoxylsäure, Esterdichlorphenylhydrazon, Methyldichlorphenylhydrazonbenzaldehydhydrazon (Bülow, Neber) 998.
Cyanidin (Willstätter, Bolton) 1154; (Willstätter, Weil) 1159.
Cyanmethylglyoxalin (Dakin) 1142.
Cyannitrodiphenylamin (Borsche, Stackmann etc.) 1004.
Cyannitrophenylacetessigsäure (Borsche, Stackmann etc.) 1004.
Cyannitrophenylessigsäure, Ester (Borsche, Stackmann etc.) 1004.
Cyannitrophenylmalonsäure, Ester (Borsche, Stackmann etc.) 1004.
Cyannorkodäthylin (v. Braun) 18.
Cyannormorphin, Na-Verb. (v. Braun) 18.
Cyansäure, Ag-Salz, Verb., mit NH_3 (Bruni, Levi) 640.
Cyanstyrylcarbaminsäure, Methylester (Gabriel) 386.
Cyanwasserstoff, Bldg., aus Glycin (Dakin) 1142; durch Cholerabacillen auf Peptonkultur (Baudisch) 183. — Gehalt, v. Sorghum (Willaman, West) 516. — u. katalyt. Wrkg. v. Ni (Kelber) 720. — Best. (Anderson) 845. — Salze, u. Best. v. Ferro- u. Ferricyaniden (Knapman, Randall) 1192. — K-Salz, Selbstverseif. in wäss. Lsg. (Zawidzki, Mieczynski) 730; u. O-Verbrauch (Hyman) 1047; u. Wrkg. v. $HgCl_2$ auf Enzyme (Jacoby) 833. — Alkali- u. Erdalkalisalze, Synthese, im elektr. Druckofen (Stähler) 897. — Ag-Salz, Verb., mit NH_3 (Bruni, Levi) 640. — Hg-Salz u. Thiosulfate (Gutmann) 85.
Cyanzimtsäure (Gabriel) 386.
Cycloacetyldiindolyl (Madelung, Hager) 736.
Cycloäthylidentetrahydrodiindolyl (Madelung, Hager) 736.
Cyclobutanol (Ostromysslenski) 307.
Cyclobuten, u. Bldg. v. Erythren (Ostromysslenski) 307.
Cyclocyanglyoxylsäureesterdichlorphenylhydrazon (Bülow, Neber) 998.
Cyclocyanglyoxylsäureestermethyldichlorphenylhydrazon (Bülow, Neber) 999.
Cyclocyanglyoxylsäuremethyldichlorphenylhydrazonhydrazid (Bülow, Neber) 999.
Cyclohex . . ., s. a.: *Hexahydro . . .*, *Tetrahydro . . .*
Cyclohexan, Kompressibil. (Richards, Shipley) 643. — Derivv., Darst., aus Cyclopentylcarbinol (Nametkin, Morosowa) 251.
Cyclohexanol, Kompressibil. (Richards, Shipley) 643.
Cyclohexanon, Kompressibil. (Richards, Shipley) 643.
Cyclohexyläthylbarbitursäure (Farbenfabriken) 531*.
Cyclohexyläthylcyanessigsäure (Farbenfabriken) 531*.
Cyclohexyläthyldiiminobarbitursäure (Farbenfabriken) 531*.
Cyclohexylbenzylbarbitursäure (Farbenfabriken) 531*.

Cyclohexylbenzylcyanessigsäure (Farbenfabriken) 531*.
Cyclopentamethylenmethylarsin (Zappi) 325. — s. a.: *Methylarsepedin.*
Cyclopentan, Derivv. (Kishner) 318.
Cyclopentylcarbinol, Isomeris. beim Übergang in Halogenderivv.; Chlorid, Bromid etc. (Nametkin, Morosowa) 250.
Cyclopit (di Franco) 518.
Cyclopropan, Redukt., katalyt. (Böeseken) 126. — Derivv. (Kishner) 318. — s. a.: *Trimethylen.*
Cyclopropandicarbonsäure (Böeseken) 126.
Cyclosuccinyldiaminotolan (Ruggli) 800.
Cymarigenin, Wrkg. (Straub) 272.
Cymarin, Wrkg. (Straub) 272.
Cymarinsäure, Wrkg. (Straub) 272.
Cymol, u. Königswasser (Datta, Fernandes) 1134; (Datta, Chatterjee) 1134.
Cypressenöl (Schimmel) 1015.
Cytasen, Wrkg., v. verkalkten Wurzelextrakten (Grüß) 1033.
Cytozym (Herzfeld, Klinger) 335.

Dämpfe, Niederschlagen (Cottrell) 80. — Berthelotsche Zustandsgleichung (Schimank) 868. — Dispers. (Reiche) 300. — gesätt., Oberflächenreibung (Lander) 48. — fluorescierende, u. magnetooptische Eigenschaften (Silberstein) 870. — aus Kühlern entweichende, Niederschlagen (Fahl) 780*. — s. a.: *Gase, Wasserdampf etc.*
Dahlia variabilis, Vork., eines Inulin koagulierenden Enzyms (Wolff) 148.
Dakinsche Lösung (Messner) 684.
Dammarharz, s.: *Harz.*
Dampfdruck, von binären Flüssigkeitsgemischen (Tinker) 869. — von gesätt. Dämpfen, u. Temp. (Kubierschky) 540. — Best. (Blackman) 713. 1103. 1104. — s. a.: *Phasenlehre.*
Daphnetin, Dimethyläther (Bargellini) 567.
Darm, Meteorismus (Grober) 682. — u. äther. Öle (Muirhead, Gerald) 504. — Entzündungen, u. Ca-Salze (Leo) 188. — Schleimhaut, Zus. (Quagliariello, Craifaleanu) 150. — Darmflora, Bekämpfung (Nissle) 943. — s. a.: *Verdauung.*
Datteln, Zus. der Kerne (Rubner) 939.
Datura Stramonium, äther. Öl (Ssiwolobow) 227.
Decarboxykermessäure (Dimroth, Fick) 136.
Degras (Geerdts) 776.
Dehydroaldypnopinakolin (Delacre) 1019.
Dehydroaldypnopinakolinalkohol (Delacre) 1019.
Dehydrocorydalin (Gadamer) 400.
Dehydroemetinjodid (Karrer) 922.
Dehydrolutdypnopinakolin (Delacre) 1020.
Dehydrothiotoluidinsulfosäure, Baumwollfarbstoffe daraus (Farbenfabriken) 360*.
Dekahydroatophan (Skita, Brunner) 496.
Dekahydronaphthol, u. Camphersäureanhydrid (Mascarelli) 15.
Dekanaphthen (de Montmollin) 644.
Delphinidin (Willstätter, Weil) 1156.
Delphinin, u. das Herz (Kahn) 932.
Demethylokodein (Diels, Fischer) 399.
Demethylokodeinsulfosäure (Diels, Fischer) 400.
Desinfektion, u. chem. Konstitut. (Schrauth) 588. — App. (Schneidt) 167. — mit Heißluft (Lange) 1055. — Wrkg., der Metalle (Messerschmidt) 1054. — mit SO_2 (Galaine, Houlbert) 274. — mit organ. Hg-Verbb. (Schrauth, Schoeller) 1054. — mit Formaldehyd u. Benzol (Leclair, Logié) 337; u. Salforkose (Scholtz) 623*. — mit Kresol u. Hg-Oxycyanid (Steenhauer) 506. — mit Kresolseifen (Vivario) 506; Kremulsion R etc. (Reich) 507. — der Hände, ohne Seife (Gocht) 1054. — beim Heere, mit Formol (Gaud) 274. — baktericide Wrkg. der Chloramingruppe (Dakin, Cohen etc.) 1047. — s. a.: *Sterilisation.*
Desinfektionsmittel, Phenolkoeff. (Norton) 154. — für klin. Zwecke (Hamilton) 24.
Desoxybenzoin, Redukt., photochem. (Cohen) 655.
Desoxycantharidin (Rudolph) 924.
Desoxycantharidinsäure (Rudolph) 924.
Desoxylithofellinsäure (Fischer) 1161.
Destillation, Kolben (of Berkeley) 568. — Destillier- u. Rektifizierkolonnen (Metallwerke Neheim) 858*. — App., f. dest. Wasser (Deutsch-englische Quarzschmelze) 44*. — Niederschlagen von aus Kühlern entweichenden Gasen u. Dämpfen (Fahl) 780*. — im Vakuum, Vorlage (Plonskier) 784. — u. Petroleum etc. (Porges, Neumann etc.) 708*.
Detektoren, Verh., v. Galeniten (Collet) 713.
Deuteroalbumose, u. Typhus (Galambos) 680.
Dextrose, s.: *Glucose.*
Diabetes, u. Phlorrhizin, u. Phloretin etc. (Fromm) 1048. — Bldg., v. Zucker (Cremer, Seuffert) 1045. — u. Zuckerabbau (Stepp) 941. — u. Glykolyse (Maclean) 162. — Kohlenhydrat-, u. Phosphatstoffwechsel (Euler, Svanberg) 942. — Diät, Verwend. von Kartoffeltrockenpräparaten (Hochhaus, Küster) etc.) 748. — insipidus, u. Hypophysenpräpp. (Rosenfeld) 28. — innocuus (Rosenfeld) 942. — s. a.: *Glucosurie.*
Diacetamid, Na- u. K-Verb. (Rakshit) 249.
Diacetonalkohol, Verh. gegen Zuckerre-

agenzien (Milius, Schoorl)896. — Alkaliverbb. (Farbenfabriken) 288*.
Diacetonitril, u. H_2O_2 (Dubsky) 226.
Diacetyl, Redukt., photochem. (Cohen) 480. — Verb., mit Benzamidin (Diels, Schleich) 392.
Diacetyl . . ., s. a.: *die betreffende Stammverb.*
Diacetylacetoxyisocumaranon (Mosimann, Tambor) 317.
Diacetyldiazomethan (Staudinger, Gaule) 882.
Diacetyldihydromorphin, s.: *Paralaudin.*
Diacetylpropan (Harries, Fonrobert) 478.
Diacetylvaleriansäure (Harries, Adam) 14; (Harries, Neresheimer) 993.
Diät, s.: *Ernährung.*
Diäthoxynaphthalin (Fischer) 808.
Diäthoxythioindigo (Friedländer) 264.
Diäthyläther, s.: *Äthyläther.*
Diäthylamin (Garner, Tyrer) 124.
Diäthylaminoazobenzol, u. $NaHSO_3$ (Woroshzow) 261.
Diäthylanilinsulfosäure (Woroshzow) 261.
Diäthylbenzofulven, Spektr. (Courtot)1024.
Diäthylbenzylamin, Nitrier. (Noelting, Kregczy) 1127.
Diäthylbleidibromid (Grüttner, Krause) 312.
Diäthylbleidichlorid u. -jodid (Grüttner, Krause) 312. 469.
Diäthylcarbazylmethan (Cassella) 622*. -
Diäthylcarbinbarbitursäure (Farbenfabriken) 531*.
Diäthylcarbinol (Willcox, Brunel) 1115.
Diäthylcyanessigsäure (Hessler) 791.
Diäthyldihydrobenzofulvanol (Courtot) 908.
Diäthyldihydrobenzofulven (Courtot) 908.
Diäthyldiisoamylblei (Grüttner, Krause) 469.
Diäthyldiisobutylblei (Grüttner, Krause) 469.
Diäthyldimethylblei (Grüttner, Krause)469.
Diäthyldipropylblei (Grüttner, Krause)469.
Diäthylglykolsäure, u. Nitrophenylhydrazin (Dakin) 1119.
Diäthylhomorhodamin, u. NH_4-Salicylat (Cohn) 1150.
Diäthylketon, Kompressibil. (Richards, Shipley) 643. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134.
Diäthylmethylcarbinol (Willcox, Brunel) 1115.
Diäthylphenylbenzylammoniumchlorat (Datta, Chondhury) 566.
Diäthylphosphorige Säure, Atomrefrakt. des P (Arbusow, Iwanow) 309.
Diäthylpyridin (Tschitschibabin, Rjumschin 147.
Diäthylsulfid, s.: *Äthylsulfid.*
Dialkylbleidihalogenide (Grüttner, Krause) 311. 469.
Dialursäure, u. Harnsäuresynthese (Spiers) 1045.
Dialyse, u. Kollodiummembranen; u. Nachweis v. Antigen etc. (Walpole) 1173. 1174; (Brown) 1174.
Diamant, X-Strahlenspektr. (Cermak) 866.
Diaminoanthrachinoncarbonsäure (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr.) 292*.
Diaminoanthrachinonsulfosäure (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr.) 292*.
Diaminoanthrarufindisulfosäure (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr.) 292*.
Diaminobenzhydrol (Montagne) 1023. 1024.
Diaminobenzoesäure, Nitril (Borsche, Stackmann etc.) 1005.
Diaminobenzophenon, u. KOH (Montagne) 1021.
Diaminobromanthrachinon (Ullmann, Eiser) 733.
Diaminobrombenzhydrol (Montagne) 1021.
Diaminobromglycerin (Abderhalden, Eichwald) 789.
Diaminodibrombenzophenon, u. KOH (Montagne) 1021.
Diaminodichloräthylcarbazol, Diacetylverb. (Cassella) 441*.
Diaminodichlorbenzophenon, u. KOH (Montagne) 1021.
Diaminodichlorcarbazol, Diacetylverb. (Cassella) 441*.
Diaminodimethoxynaphthalin (Fischer) 812.
Diaminodioxyarsenobenzol, u. Hexaminoarsenobenzol (Karrer) 382. — Alkalisalze (Farbwerke) 43*. — Verb., mit Hexaaminoarsenobenzol (Farbwerke) 246*. — s. a.: *Salvarsan.*
Diaminodiphenylmethan, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134.
Diaminoglycerin (Abderhalden, Eichwald) 789.
Diaminoguanidin, Giftwrkg. (Garino) 1047.
Diaminomethoxybenzol, Acetylverb. (Farbwerke) 707*.
Diaminomethoxyglycerin (Abderhalden, Eichwald) 789.
Diaminooxyvaleriansäure (Hammarsten) 1144.
Diaminophenanthrenchinon, Acetyl-, Benzoylverb. etc. (Mukherjee, Watson) 658.
Diaminophenanthrenchinonsulfosäure (Mukherjee, Watson) 658.
Diaminophenol, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134.
Diaminopyridin, u. Diazopyridin (Tschitschibabin, Rjasanzew) 229.
Diaminothymol (Puxeddu) 471.
Diaminotolan (Ruggli) 800.
Dianilinodibromxanthon (Dhar) 1163.

Dianilinophenanthrenchinon (Mukherjee, Watson) 658.
Dianilinophenanthrenchinonsulfosäure (Mukherjee, Watson) 658.
Dianisylmethyltelluroniumjodid (Lederer) 56.
Dianisyltellurid (Lederer) 56.
Dianisyltelluroniumdichlorid u. -dibromid u. -dijodid (Lederer) 56.
Dianisyltelluroniumoxyd (Lederer) 56.
Dianthrachinonyldiaminoanthrachinon (Ullmann, Eiser) 731.
Dianthrachinonyldisulfid (Ullmann, Eiser) 733.
Dianthrachinonylendioxyd (Farbwerke) 621*.
Diastasen, Wrkg., u. CH_2O (Woker) 1033. — Farbenreakt. (Rakusin, Braudo etc.) 428. — offizinelle, Prüf. nach dem Codex (Grimbert) 31. 847. — des Speichels, u. Stärkehydrolyse (Maxwell) 232. — Speichel- u. Hefediastase, Empfindlichkeit (Bokorny) 586. — Takadiastase, u. lösl. Stärke (Sherman, Punnet) 1124; eiweißspaltende Wrkg. (Okada) 1174. — s. a.: *Amylasen, Hefen, Stärke.*
Diazo, Verbb., aliphat., (Staudinger) 877. — N-Abspalt. etc. (Staudinger, Gaule) 880; u. H_2S (Staudinger, Siegwart) 882; (Staudinger, Goldstein) 883; (Staudinger, Anthes etc.) 884; (Staudinger, Pfenninger) 886; (Staudinger, Gaule) 887; isomere Diazoverbb. (Staudinger, Gaule) 889; (Staudinger) 890; (Staudinger, Mächling) 891; (Staudinger, Becker etc.) 892.
Diazoacetophenon (Staudinger, Gaule) 882.
Diazoanhydride (Staudinger) 878.
Diazobenzol, Azofarbstoff, mit Oxynaphthalinsulfosäure (Deutsch-Koloniale Gerb- u. Farbstoffges.) 290*.
Diazobenzolsäure (Angeli) 898.
Diazodesoxybenzoin (Staudinger, Anthes etc.) 885; (Staudinger) 891.
Diazoessigsäure, Ester (Staudinger) 878; (Staudinger, Gaule) 882; (Staudinger, Anthes etc.) 885; u. Säurechloride (Staudinger, Becker etc.) 892; u. Ureide (Calcagni) 646.
Diazoisatin (Staudinger, Goldstein) 883.
Diazoketobernsteinsäure, Ester, Toluidid etc. (Staudinger, Becker etc.) 895.
Diazomalonsäure, Ester (Staudinger) 878; (Staudinger, Gaule) 882. — Esterchlorid etc. (Staudinger, Becker etc.) 894.
Diazomethan (Staudinger) 878. — u. Säurechloride (Staudinger, Mächling) 891. — u. Tribenzoylglucose (Fischer, Bergmann) 132. — u. Tyrosin (Geake, Nierenstein) 253. — u. Emetin (Karrer) 921.
Diazomethyltriazol, Salze (Morgan, Reilly) 143.
Diazoniumsalze, nicht arom.; Aminotriazoderivv. (Morgan, Reilly) 143.
Diazopyridin, s.: *Pyridindiazotat.*
Diazoreaktion, s.: *Harn.*
Diazotriazol, Salze (Morgan, Reilly) 144.
Dibenzalaceton, u. Hydrazin (Kishner) 318.
Dibenzaldiphenylhydrotetrazon (Busch, Kunder) 1138.
Dibenzidinophenanthrenchinon (Mukherjee, Watson) 658.
Dibenzolsulfonylisonaphtholsulfon (Hinsberg) 482.
Dibenzoyl . . ., s. a.: *die betreffende Stammverb.*
Dibenzoyldiazomethan (Staudinger, Gaule) 882.
Dibenzoyldiindolyl (Madelung, Hager) 736.
Dibenzoylmethan (Widmann) 91.
Dibenzyl, Bldg. (Paal) 651.
Dibenzylacetessigsäure, Methylester (Giua) 660.
Dibenzylcyanessigsäure (Hessler) 792.
Dibenzyldulcit (Paal) 651.
Dibenzylglycerin (Paal) 648.
Dibenzylketon, Redukt., photochem. (Cohen) 655.
Dibenzylpyridin (Tschitschibabin, Rjumschin) 147.
Dibenzylsorbit (Paal) 651.
Dibenzylsulfit (Richter) 1007.
Dibenzylsulfochloramid (Dakin, Cohen etc.) 1048.
Dibiphenylenäthylen (Staudinger, Gaule) 888.
Dibiphenylendibromdiacetyl (Staudinger, Gaule) 889.
Dibiphenylendichlordiacetyl (Staudinger, Gaule) 889.
Dibiphenylketon, Hydrazon, Ketazin etc. (Staudinger, Goldstein) 884.
Dibromäthylenthioglykolatodicuprasäure (Tiberg) 1119.
Dibromallylmethyläther (Abderhalden, Eichwald) 789.
Dibromaminopyridin (Fischer, Chur) 739.
Dibromanilin (Chattaway, Clemo) 8.
Dibromanthrachinon (Ullmann, Eiser) 731.
Dibromanthrachinonacridon (Ullmann, Eiser) 733.
Dibrombenzolazonaphthol (Chattaway, Clemo) 10.
Dibrombenzophenon, Hydrazon u. Ketazin (Staudinger, Goldstein) 884.
Dibrombernsteinsäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1142.
Dibrombismethylaminotetraminoarsenobenzol (Messner) 683.
Dibromcarbanilidsäure, Ester (Chattaway, Clemo) 9.

Dibromchinondiacridon (Scharwin) 17.
Dibromdiaminobenzhydrol (Montagne) 1022.
Dibromdianthrachinonyl (Ullmann, Eiser) 731.
Dibromdihydrocinnamylidenacetophenon (Giua) 572.
Dibromdinitroxanthon (Dhar) 1163.
Dibromdioxyanthrachinon (Farbwerke) 533*.
Dibromdiphenacylthiohydrochinon (Finzi) 1132.
Dibromdiphenyldiazomethan (Staudinger, Goldstein) 883.
Dibromfluoren (Staudinger, Gaule) 888.
Dibromglutarsäure (Verkade) 560.
Dibromhexamethylentetraminperchlorat (Riedel) 40*.
Dibromkresolsulfonphthalein, u. Best., colorimetr., der H-Ionenkonz. (Lubs, Clark) 1068.
Dibrommalonanilidsäure (Chattaway, Clemo) 10.
Dibrommethan, Absorpt.-Spektr. (Massol, Faucon) 726.
Dibrommethylarsepedin (Zappi) 913.
Dibrommethylpyridon (Fischer, Chur) 739.
Dibromnitrophenanthrenchinon (Mukherjee, Watson) 658.
Dibromnitrophenylbrombutyrophenon (Kohler) 799.
Dibromnitrophenylbutyrophenon (Kohler) 798.
Dibromoxanilidsäure (Chattaway, Clemo) 9.
Dibromoxyanthrachinon (Farbwerke) 533*.
Dibromoxytriphenylcarbinol (Gomberg, van Stone) 1019.
Dibromphenacyldibromthiohydrochinon (Finzi) 1132.
Dibromphenyldihydrothebain (Freund, Speyer) 327. 330.
Dibromphenylhydrazin (Chattaway, Ellington) 472.
Dibromphenyltelluroniumdibromid (Lederer) 730.
Dibromsulfurylindigo (Claasz) 737.
Dibromthymolsulfonphthalein, u. Best., colorimetr., der H-Ionenkonz. (Lubs, Clark) 1068.
Dibromtoluylbenzoesäure (Chem. Fabr. Griesheim) 618*.
Dibromxanthon (Dhar) 1163.
Dicarbanilinooxybenzaldoxim (Brady, Dunn) 1137.
Dichloracetyldioxynaphthalin (Fischer) 808.
Dichloräthylen (Sastry) 306. 307.
Dichloräthylenthioglykolatocuprosäure (Tiberg) 1118.
Dichloräthylenthioglykolatoplatosäure (Tiberg) 1118.
Dichloranilin, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134.
Dichloranthracensulfosäure, Chlorid (Farbwerke) 208*.
Dichlorarsinbenzoylchlorid (Sieburg) 221.
Dichlorazobenzol (Stieglitz, Graham) 1131.
Dichlorbenzolarsinsäure (Boehringer) 82*.
Dichlorbenzolchlordimercaptan (Finzi) 1132.
Dichlorbenzolsulfochloramid (Dakin, Cohen etc.) 1048.
Dichlorbenzyläther (Leonhard) 470.
Dichlorbismethylaminotetraminoarsenobenzol (Messner) 683.
Dichlorbutylmethylbenzol (v. Auwers) 1148.
Dichlorcarbanilidsäure, Ester (Chattaway-Clemo) 9.
Dichlorchinon, u. Hexamethylbenzol; Chinhydron (Lifschitz) 900.
Dichlordiaminobenzhydrol (Montagne) 1022.
Dichlordibenzyl (Datta, Fernandes) 1133.
Dichlordibromdiphenylharnstoff (Chattaway, Clemo) 9.
Dichlordibrommalonanilid (Chattaway, Clemo) 9.
Dichlordibromoxanilid (Chattaway, Clemo) 9.
Dichlordihydroanthrachinonazin (Farbwerke) 622*.
Dichlordihydronaphthsultamphenazin (Zincke) 807.
Dichlordiketotetrahydronaphthsultam (Zincke) 807.
Dichlordioxydiphenylsulfid u. -trisulfid (Richter) 90.
Dichlordiphenylsulfit (Richter) 1008.
Dichlorfluoren (Staudinger, Gaule) 889.
Dichlorhydrazobenzol (Stieglitz, Graham) 1130.
Dichlormethylanilin (Bülow, Neber) 999.
Dichlormethylarsepedin (Zappi) 912.
Dichlormethylenphenylimidsulfid (Johnson, Hemingway) 1126.
Dichlormethylentolylimidsulfid (Johnson, Hemingway) 1126.
Dichlormethylpyridon (Fischer, Chur) 739.
Dichlornaphthsultamchinon (Zincke) 804.
Dichlornitrocarbazol (Farbwerke) 620*.
Dichlornitronaphthalin (Farbenfabriken) 359*.
Dichloroäthylenthioglykolatodicuprasäure (Tiberg) 1119.
Dichlorobisäthylenthioglykolatocuprosäure (Tiberg) 1119.
Dichloroxynaphthsultam (Zincke) 806.
Dichloroxytriphenylcarbinol (Gomberg, van Stone) 1019.
Dichlorpentan, Organomagnesiumverb. (Zappi) 660.
Dichlorphenylazid (Ponzio) 647.
Dichlorphenylazoformhydroxamsäure (Ponzio) 647.

Dichlorphenyldihydrothebain (Freund, Speyer) 327. 330.
Dichlorphenyldihydrothebenol (Freund, Speyer) 330.
Dichlorphenylhydrazin (Chattaway, Ellington) 472.
Dichlorphenyltellurid (Lederer) 730.
Dichlorphenyltelluroniumdibromid (Lederer) 730.
Dichlorpyridin (Fischer, Steinhäuser etc.) 740.
Dichlortetrahydronaphthalin (Waser) 262.
Dichlortolylbutan (v. Auwers) 1147.
Dichlortolylphenyläthan (v. Auwers) 1148.
Dichlorxylol (Datta, Fernandes) 1133.
Dicyan, s.: *Cyan.*
Dicyandiamid, Bldg., aus Kalkstickstoff (Hager, Kern) 380. — Best., in Kalkstickstoff (Hager, Kern) 597. — s. a.: *Cyanamid, Kalkstickstoff.*
Dicyandiamidin, Polyvanadinat (Rosenheim) 990.
Dicyandimethyldiaminoxanthen (v. Braun, Aust) 59.
Dicyandimethyldiaminoxanthon (v. Braun, Aust) 59.
Dicyandinitrodiphenyldisulfid (Borsche, Stackmann etc.) 1005.
Didehydrocorydalinsulfosäure (Gadamer) 401.
Digaloid 418.
Digitalein, therapeut. Wrkg. (Berry) 29.
Digitaligenin, Wrkg. (Straub) 272.
Digitalinum verum, Wrkg. (Straub) 272.
Digitalis (Miller) 498. — wirksame Bestandteile (Straub) 405. — Glucoside (Kiliani) 390; Resorbierbarkeit (Straub) 408. — Gruppe, pharmakol. Wrkg., u. Zus. (Straub) 272. — Therapie (Holste) 235. — Blätter, Reakt., auf Aktivglucosid (Wratschko) 849. — purpurea, Zus. (Berry) 28.
Digitonin (van der Haar) 911. — Wrkg., auf das Herz (Berry) 29.
Digitoxigenin, Wrkg. (Straub) 272.
Digitoxin, Wrkg. (Straub) 272. 408; auf das Herz (Berry) 28.
Digitoxose, Verh. gegen Zuckerreagenzien (Milius, Schoorl) 896.
Diglycylglycin, u. Anaphylaxie (Zunz, Diakonoff) 1170.
Digosid, Reakt. (Wratschko) 849.
Dihalogenanthracenmonosulfosäure (Farbwerke) 208*.
Dihydroanthrachinonazin (Farbwerke) 1097*. — chlorechtes Cl-Deriv. (Chem. Fabr. Griesheim) 43*.
Dihydrobenzofulvanol (Courtot) 908.
Dihydrobenzofulven (Courtot) 908. 909.
Dihydrobromabietinsäure (Henze) 480.
Dihydrocampholensäure, s.: *Campholansäure.*
Dihydrochinin, Redukt. (Skita, Brunner) 495.
Dihydrocupreinglucosid, u. Tetraacetylverb. (Karrer) 659.
Dihydrofenchen (Nametkin) 254.
Dihydroindol, Aufspaltung des Ringes durch Redukt. (v. Braun, Neumann) 181.
Dihydromethylacridin (Sastry) 220.
Dihydromethylacridintrinitrobenzol (Sastry) 220.
Dihydromorphin, therapeut. Wrkg. (Rosenbaum) 159.
Dihydropikrotoxinsäure (Horrmann, Wächter) 488.
Dihydrotrinitroanthracen, Überführ. in Alizarin (Chem. Fabr. Griesheim) 117*.
Diindolyl, Derivv.; Acetyl- u. Benzoylverbb. (Madelung, Hager) 735.
Diisoamylcyanessigsäure (Hessler) 792.
Diisobutylcarbinol (Willcox, Brunel) 1115.
Diisobutylcyanessigsäure (Hessler) 792.
Diisopropyl (de Montmollin) 644.
Dijodhexamethylentetramin, Perchlorat (Riedel) 40*.
Dijodmethylarsepedin (Zappi) 913.
Diketoacetamidhexahydrodiazin, u. HNO_3 (Dubsky) 63.
Diketoanilidomethylentetrahydrothiazol (Dains, Stephenson) 1162.
Diketodimethylhexahydrodiazin (Dubsky) 64.
Diketomethylhexahydrodiazin (Dubsky) 62. 63.
Diketone, u. Benzamidin (Diels, Schleich) 392.
Diketophenylmethylindenopyran (Sastry, Ghosh) 146.
Dimension, physikal. Größen (Runge) 365.
Dimethoxyäthylbenzol (Mosimann, Tambor) 901.
Dimethoxybenzalcyanacetophenon (Kauffmann) 385.
Dimethoxybenzalmalonsäure, Nitril (Kauffmann) 385.
Dimethoxybromacetophenon (Mosimann, Tambor) 901.
Dimethoxycumarin (Bargellini) 567.
Dimethoxycyanzimtsäure, Ester (Kauffmann) 386.
Dimethoxydibromacetophenon (Mosimann, Tambor) 901.
Dimethoxydinaphthol (Claasz) 920.
Dimethoxydiphenyldiazomethan (Staudinger, Goldstein) 883.
Dimethoxyflavon (Tambor) 661.
Dimethoxymandelsäure, Nitril, u. HBr, u. HJ (Mosimann, Tambor) 316.
Dimethoxynaphthalin (Fischer) 808. 811.

Dimethoxynaphthylcarbinol (Dean, Nierenstein) 657.
Dimethoxyoxybenzalisocumaranon (Mosimann, Tambor) 901.
Dimethoxythioindigo (Friedländer) 262.
Dimethoxytoluol (Majima, Okazaki) 176.
Dimethyl . . ., s. a.: *Methyl . . .*
Dimethylacetylpyrrolcarbonsäure, Ester, Verseif. (Korschun) 914; (Korschun, Gounder) 917.
Dimethyläther, Ausdehnungskoeff. (Leduc) 973.
Dimethyläthyldioxytriazin (Bougault) 1031.
Dimethylaminoazobenzol, u. Peressigsäure (Angeli) 899. — u. $NaHSO_3$ (Woroshzow) 261. — u. Vitalfärbung (Skraup) 822. — s. a.: *Dimethylgelb.*
Dimethylaminobenzalanilin, Salze, Chromoisomerie (Ismailski) 252.
Dimethylaminobenzaldehyd, Reakt., u. Leberkrankh. (Unverricht) 353.
Dimethylaminobrombenzylalkohol (v. Braun) 55.
Dimethylaminoisophthalmethylestersäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Dimethylaminoisophthalsäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Dimethylaminomethoxybenzylalkohol (v. Braun) 55.
Dimethylaminonitrostilben (Kauffmann) 385.
Dimethylaminophenylbenzofulven (Courtot) 1024.
Dimethylaminoterephthalmethylestersäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Dimethylaminoterephthalsäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Dimethylanilin, Dichte etc. (Bramley) 128. — spezif. Wärme (Bramley) 476. — u. S (Rassow, Döhle) 394. — u. Nitrosylschwefelsäure (Biehringer, Borsum) 380. — u. diazotierter Aminophenyläther (Jones, Cook) 1009. — Hydrochlorid, u. Entmethylier. von Phenoläthern (Klemenc) 175. — Verb., mit Chlorphenol (Bramley) 474.
Dimethylanilinthionaphthenchinon (v. Danaila, Candea) 489.
Dimethylanisidin (v. Braun) 55.
Dimethylanisoylphenyläthylmalonat (Hahn) 1011.
Dimethylbenz . . ., s. a.: *Xylyl . . .*
Dimethylbenzophenon, Bldg., aus Benzoylchlorid u. Xylol, u. Salze (Menschutkin) 315. — Hydrazon (Staudinger, Goldstein) 884.
Dimethylbleidibromid (Grüttner, Krause) 312.
Dimethylbleidichlorid (Grüttner, Krause) 312. 469.
Dimethylbleisulfid (Grüttner, Krause) 312.
Dimethylbromanilin, u. CH_2O (v. Braun) 54.
Dimethylcumaron (Farbenfabriken) 618*.
Dimethylcyanessigsäure (Hessler) 791.
Dimethylcyclohexan, u. S (Friedmann) 485. — u. Königswasser (Datta, Fernandes) 1134.
Dimethyldiäthylmethan (de Montmollin) 644.
Dimethyldiaminoxanthon (v. Braun, Aust) 59.
Dimethyldiazomethan (Staudinger, Gaule) 881.
Dimethyldihydrobenzofulvan, s.: *Dimethylindanylmethan.*
Dimethyldihydrobenzofulvanol (Courtot) 908.
Dimethyldihydrobenzofulven (Courtot) 908.
Dimethyldihydroindol (v. Braun, Neumann) 182.
Dimethyldiisoamylblei (Grüttner, Krause) 469.
Dimethyldiisobutylblei (Grüttner, Krause) 469.
Dimethyldiphenyldiazomethan (Staudinger, Goldstein) 883.
Dimethyldiphenylthionin, Salze (Kehrmann) 61.
Dimethyldipropylblei (Grüttner, Krause) 469.
Dimethylfurandicarbonsäure, Ester, Verseif. (Korschun) 916.
Dimethylgelb, u. Salze (Kolthoff) 278.
Dimethylheptan, Kompressibil. (Richards, Shipley) 643.
Dimethylindanylmethan (Courtot) 909.
Dimethylisobutylcarbinol (Willcox, Brunel) 1115.
Dimethylketol, Verh. gegen Zuckerreagenzien (Milius, Schoorl) 896.
Dimethylmalonsäure, NH_4-Salz (McMaster, Magill) 1141.
Dimethylmorphin, Jodmethylat (Mannich) 822.
Dimethyloxypiperidin (Emmert) 116*.
Dimethylphenylacetylenylcarbinol, Redukt., in Ggw. v. Pd (Salkind) 384.
Dimethylphenyläthylcarbinol, s.: *Oxyisoamylbenzol.*
Dimethylphenylbenzylammoniumchlorat (Datta, Chondhury) 566.
Dimethylphenylendiamin, Bldg. (Woroshzow) 261.
Dimethylphenylpyrrol (Almström) 141.
Dimethylphenylpyrrolcarbonsäure (Almström) 139.
Dimethylpiperidiniumbenzoat (v. Braun) 7.
Dimethylpropylcarbinol (Willcox, Brunel) 1115.
Dimethylpyrrol, u. H_2O_2 (Angeli, Alessandri) 735.
Dimethylpyrrolcarbonsäure, Ester, Verseif.

(Korschun) 914; (Korschun, Gounder) 917.
Dimethylpyrroldicarbonsäure, Ester, Verseif. (Korschun) 915.
Dimethylsphingosin (Rosenheim) 1171.
Dimethylsulfat, u. Oxycholesterin (Rosenheim) 1192.
Dimethyltetrahydronaphthylamin (Waser) 262.
Dimethylthiochromon, Doppelverbb. mit Salzen u. Basen (Simonis, Elias) 144.
Dimethylthiophthen (Friedmann) 392.
Dimethyltoluidin (v. Braun) 55. — u. S (Rassow, Reim) 396. 397.
Dimethyltolylacetaldehyd (v. Auwers)1149.
Dimethyltolyläthylenglykol (v. Auwers) 1149.
Dinaphthol (Hinsberg) 482.
Dinaphthostilben (Friedmann) 181.
Dinaphthyläthan (Friedmann) 181.
Dinaphthylbrommethan, u. Phenol, u. Anilin (Magidson) 129.
Dinaphthylcarbinol, Phenyläther (Magidson) 129.
Dinaphthylmethan, Derivv., u. Phenol, u. Anilin (Magidson) 129.
Dinaphthylsulfit (Richter) 1008.
Dinassteine (Mügge) 952.
Dinatriumphosphat, s.: *Natriumphosphat.*
Dinitroaminophenol (Bamberger) 223.
Dinitroanilinophenanthrenchinon (Mukherjee, Watson) 658.
Dinitroanthracen, Überführ. in Alizarin (Chem. Fabr. Griesheim) 117*.
Dinitrobenzol (Friedmann) 485. — Vergiftungen (Reuter) 679.
Dinitrobenzoylanilin, u. Acetylverb. (Reich, Ghazarian) 737.
Dinitrobenzoylenharnstoff, Na-Salz, Verwend. als Indicator (Bogert, Scatchard) 1189.
Dinitrobenzoylisonaphtholsulfon (Hinsberg) 483.
Dinitrochinondiacridon (Scharwin) 17.
Dinitrochloranilin, Acetylverb. (Lobry de Bruyn) 1128.
Dinitrochlormethylaminobenzolarsinsäure (Boehringer) 82*.
Dinitrodiäthylaminobenzolarsinsäure (Farbwerke) 780*.
Dinitrodiaminonaphthalin (Fischer) 812.
Dinitrodimethoxybenzoesäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Dinitrodimethoxynaphthalin (Fischer) 812.
Dinitrodimethoxytoluol (Majima, Okazaki) 176.
Dinitrodimethylaminobenzolarsinsäure (Farbwerke) 780*.
Dinitrodimethylaminonaphthalin (Fischer) 812.
Dinitrodiphenylcarbonat (Hoeflake) 383.
Dinitrodiphenylphosphat (Hoeflake) 383.
Dinitrohydrochinon, u. Benzoat, u. Acetatbenzoat (Richter) 224.
Dinitromethylaminobenzolarsinsäure (Boehringer) 82*.
Dinitromethylpyridon (Fischer, Chur) 739.
Dinitronaphthyläthan (Mayer, Oppenheimer) 812.
Dinitrophenetidin, u. Acetylverb. (Reverdin, Lokietek) 648.
Dinitrophenylmalonsäure, Ester (Borsche, Stackmann etc.) 1004.
Dinitropiperidobenzolarsinsäure (Farbwerke) 780*.
Dinitropyrokoll (Hale, Hoyt) 576.
Dinitroxanthon (Dhar) 1163.
Diönanthylenaldehyd (Harries, Oppenheim) 992.
Dioxime, s.: *Oxime.*
Dioximperoxyde (Angeli) 795.
Dioxyaceton, Verh. gegen Zuckerreagenzien (Milius, Schoorl) 896.
Dioxyäthylbenzol (Mosimann, Tambor) 901.
Dioxybenzolcarbonsäure, Ester, u. Benzotrihaloide (Farbenfabriken) 292*.
Dioxybernsteinsäure (Royal Baking Powder Company) 245*.
Dioxybromacetophenon, Acetylverb. (Mosimann, Tambor) 901.
Dioxydiaminoarsenobenzol, s. a.: *Salvarsan.*
Dioxydimethoxyacetophenon (Bargellini) 567.
Dioxydimethoxybenzophenon (Bargellini) 567.
Dioxydimethoxychalkon (Mosimann, Tambor) 734.
Dioxydiphenylbenzopyron (Ghosh) 95.
Dioxyflavanon (Tambor) 661.
Dioxyflavon, u. Diäthyläther (Tambor) 660.
Dioxymethylenacetylmandelsäure (Albert) 384.
Dioxynaphthalin, u. Dibenzoylverb. etc. (Fischer) 807. 809. 810. 811.
Dioxynaphthalinsulfosäure, Überführ. in Trisazofarbstoffe (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 534*.
Dioxynaphthoyldiaminotoluol (Chem. Fabr. Griesheim) 618*.
Dioxynaphthsultam (Zincke) 804. 806.
Dioxynaphthylcarbinol, Acetylverb. (Dean, Nierenstein) 657.
Dioxynitroanthrachinon, s. a.: *Nitroalizarin.*
Dioxypalmitinsäure (Simowski) 377.
Dioxyphenyläthylenglykol, Bldg., aus Adrenalin, durch Pilze (Ehrlich) 411.
Dioxyphenylamin, u. Diazomethan (Geake, Nierenstein) 253.
Dioxyphenylbenzopyron (Ghosh) 94.
Dioxyphenylessigsäure (Mosimann, Tambor) 316.

Dioxyphenylmethylbenzopyron (Ghosh) 94.
Dioxystearinsäure (Afanassjewski) 377; (Posternak) 559; (Fahrion) 580.
Dioxythioindigo (Friedländer) 262.
Dioxythionaphthen (Friedländer) 262. 264.
Dioxytoluol, s. a.: *Homobrenzcatechin, Isohomobrenzcatechin.*
Dioxytriazine (Bougault) 742. 1030.
Diphenacylphenylamin (Almström) 141.
Diphenacylthiohydrochinon, u. Tetrabromid etc. (Finzi) 1132.
Diphenäthylharnstoff (Ohlsson) 316.
Diphenäthylthiocarbamide, Additionsprodd. mit Methyljodid (Ohlsson) 315.
Diphenol (Fichter, Brunner) 900.
Diphenoldiketodihydrothionaphthen, s.: *Diphenolthionaphthenchinon.*
Diphenolthionaphthenchinon (v. Danaila, Candea) 489.
Diphenolthionaphthenchinonrot, s.: *Thioxyaurin.*
Diphenoxyanthrachinon (Ullmann, Eiser) 731.
Diphenylacetessigsäure, Ester, Isomerie (Dieckmann) 804.
Diphenylacetyloxypyrrol (Almström) 139.
Diphenyläthan, Na-Verb. (Schlenk) 115*. — s. a.: *Dibenzyl.*
Diphenyläthanoldioxytriazin (Bougault) 742.
Diphenyläthylen (Stadnikow) 388.
Diphenylamin, Dichte etc. (Bramley) 128. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — H_2SO_4-Lsg., nach Tillmans (Tönius) 347; (Schwicker) 771.
Diphenylaminsulfosäure (Woroshzow) 261.
Diphenylanilidomethan, Dinatriumverb. (Schlenk) 115*.
Diphenylbenzofulvan, s.: *Benzhydrylinden.*
Diphenylbenzofulvanol (Courtot) 1024.
Diphenylbenzofulven, Spektr. (Courtot) 909. 1024.
Diphenylbenzoyloxypyrrol (Almström) 139.
Diphenylbrenztraubensäure (Hemmerlé) 317.
Diphenylbrombismutin (Challenger) 220.
Diphenylbromchinomethan (Gomberg, van Stone) 1019.
Diphenylcarbamyldiphenylcarbamyloxybenzaldoxin (Brady, Dunn) 1137.
Diphenylcarbamyloxybenzaldehyd, u. Oxim (Brady, Dunn) 1137.
Diphenylcarbinolbromid (Courtot) 909.
Diphenylcarbonat, Nitrier. (Hoeflake) 383.
Diphenylchlorbrenztraubensäure, Chlorid, Anilid (Staudinger, Anthes etc.) 886.
Diphenylchlorchinomethan (Gomberg, van Stone) 1019.
Diphenylchlormethan (Staudinger, Anthes etc.) 886.
Diphenylchlorpyrrol (Almström) 140.
Diphenylcyanchinoxalin (Borsche, Stackmann etc.) 1005.
Diphenylcyclopentan (Kishner) 320.
Diphenylcyclopenten (Kishner) 318.
Diphenyldianilidoäthan, Dinatriumverb. (Schlenk) 115*.
Diphenyldiazomethan (Staudinger) 878; (Staudinger, Gaule) 882; (Staudinger, Goldstein) 883; (Staudinger, Anthes etc.) 884. — u. SO_2 (Staudinger, Pfenninger) 886.
Diphenyldibrombenzofulvanol (Courtot) 909.
Diphenyldibrombenzofulven (Courtot) 909. 910.
Diphenyldibromcyclopentan (Kishner) 319.
Diphenyldihydrobenzofulvanol (Courtot) 909. 1024.
Diphenyldihydrobenzofulven (Courtot) 909. 1024. — s. a.: *Diphenylindanylmethan.*
Diphenyldihydroxyäthyldioltetrahydrofuran (Paal) 651.
Diphenyldisazonaphthol, Äthyläther, Nitrat (Charrier) 655.
Diphenyldulcit, u. Anhydroverb. (Paal) 651.
Diphenylenchloressigsäure, Chlorid (Staudinger, Gaule) 889.
Diphenylencyclopropandicarbonsäure (Staudinger, Gaule) 888.
Diphenylendiazomethan (Staudinger, Gaule) 882. 887; (Staudinger, Anthes etc.) 885.
Diphenylenphenylcyclopropancarbonsäure (Staudinger, Gaule) 889.
Diphenylgalaktohexit (Paal) 651.
Diphenylglycerin (Paal) 648.
Diphenylharnstoff, Bldg. (Dains, Stephenson) 1161.
Diphenylindanylmethan (Courtot) 909.
Diphenylisobenzofulvan (Courtot) 909. 1024. — s. a.: *Benzhydrylinden.*
Diphenylisothiohydantoin (Dains, Stephenson) 1161.
Diphenylketen (Staudinger) 891. — u. Diphenyldiazomethan (Staudinger, Anthes etc.) 886.
Diphenylketon, s.: *Benzophenon.*
Diphenylmalonsäure, Chlorid (Staudinger) 891.
Diphenylmethan, u. Königswasser (Datta, Fernandes) 1134.
Diphenylmethandimethyldihydrazin, u. Aldehyde (Harries, Oppenheim) 992.
Diphenylmethansulfochloramid (Dakin, Cohen etc.) 1048.
Diphenylmethansulfosäure (Staudinger, Pfenninger) 887.
Diphenylmethoxybromchinomethan (Gomberg, van Stone) 1018.
Diphenylmethoxychinomethan (Gomberg, van Stone) 1018.

Diphenylmethoxychlorchinomethan (Gomberg, van Stone) 1018.
Diphenylmethylamin, Dichte etc. (Bramley) 128. — u. Phenol etc. (Bramley) 474. 476.
Diphenylmethylbromchinomethan (Gomberg, van Stone) 1018.
Diphenylmethylchinomethan, u. Acetat (Gomberg, van Stone) 1017.
Diphenylmethylchlorchinomethan (Gomberg, van Stone) 1018.
Diphenylmethylidenanilin, s.: *Phenyliminobenzophenon.*
Diphenylmethylpyridin (Dilthey) 1028.
Diphenylmethylpyrylchlorid (Dilthey) 1029.
Diphenylmethylthionin (Kehrmann) 62.
Diphenylphosphat, Nitrier. (Hoeflake) 382.
Diphenylpyrazolcarbonsäure, Äthoxyanilid (Dains, O'Brien etc.) 1027.
Diphenylpyrazolindicarbonsäure, Ester (Staudinger, Anthes etc.) 886.
Diphenylpyrrol (Almström) 140.
Diphenylpyrroldicarbonsäure, Ester, Verseif. (Korschun) 915.
Diphenylpyrrolon (Almström) 139.
Diphenylsulfit (Richter) 1007.
Diphenylsulfochloramid (Dakin, Cohen etc.) 1048.
Diphenyltellurid, u. HNO_3 (Lederer) 57.
Diphenyltelluroniumnitrat (Lederer) 57.
Diphenylthiodiazol (Staudinger, Siegwart) 883.
Diphenylthionin (Kehrmann) 62.
Diphenyltriazolcarbonsäure, Ester (Staudinger, Becker etc.) 893.
Diphenyltrimethylendicarbonsäure, Ester (Staudinger, Anthes) 886.
Diphenylyloxyfumarsäure (Watson) 399.
Diphthalimidopropyldisulfid (Mylius) 1115.
Diphthalyldiaminophenanthrenchinon (Mukherjee, Watson) 658.
Diphtherie (Kruse) 682.
Diphtheriebacillen, s.: *Bakterien.*
Dipiperidotetraminoarsenobenzol (Farbwerke) 780*.
Dipropylbleidichlorid (Grüttner, Krause) 312.
Dipropylcarbinol (Willcox, Brunel) 1115.
Dipropylcyanessigsäure (Hessler) 791.
Dipropylmalonsäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1141.
Dipyridinkalium (Emmert) 60.
Dipyridinnatrium (Emmert) 60.
Dipyridylamin (Fischer, Steinhäuser etc.) 741.
Dis . . ., s. a.: *Bis . . .*
Disazofarbstoffe, s.: *Azofarbstoffe.*
Disbenzolazocarvacrol (Puxeddu) 471.
Disbenzolazothymol (Puxeddu) 470.
Dispargen, u. Fleckfieber (Coglievina) 416. 761.
Dispers . . ., s. a.: *Kolloide.*
Dispersion, Oberfläche, u. Adsorpt. (Kühn) 865. — in Gasen u. Dämpfen (Reiche) 300. — ultraviol., v. wss. Salzlsgg. (Heydweiller, Grube) 1.
Dispersität (v. Weimarn) 369. 370. 444. 445.
Dissoziation, elektrolyt., Theorie (Dhar) 539. — v. zweibas. Säuren (Wegscheider) 571. — v. dreibas. Säuren (Wegscheider) 572. — s. a.: *Elektrolyte, Ionisation.*
Dissymmetrie, u. Paramagnetismus (Quartaroli) 368.
Disulfisatyd (Lefèvre) 93.
Disulfurylindoxylketon (Claasz) 491. 492.
Dithiocarbanilsäure, Benzhydrylester (Staudinger, Anthes etc.) 886.
Dithiocarbazinsäure, Methylester (Busch) 728.
Dithioglucose (Schneider) 561.
Dithioinden (Manessier) 490.
Dithiokohlensäure, Ester, Hydrazone, Semicarbazon etc. (Busch) 727.
Dithioläthylen, Verb., mit Hg-Nitrit (Rây) 645.
Dithionaphtholthionaphthenchinon (v. Danaila, Candea) 489.
Dithiophenolthionaphthenchinon (v. Danaila, Candea) 489.
Dithiosalicylsäure (Mannessier) 490.
Dithiosulfinden (Mannessier) 490.
Dithymylsulfit (Richter) 1007.
Ditoluolsulfaminoanthrachinonsulfosäure (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr.) 292*.
Ditoluolsulfaminoanthrarufindisulfosäure (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr.) 292*.
Ditoluthiazol (Rassow, Reim) 396.
Ditolyl, Bldg. (Paal) 651.
Ditolylchlorbismutin (Challenger) 220.
Ditolyldiazomethan (Staudinger, Goldstein) 884; (Staudinger, Anthes etc.) 885.
Ditolyldulcit (Paal) 651.
Ditolylglycerin, u. Diacetat, u. Dibenzoat; Anhydroverbb. (Paal) 648.
Ditolylisothiohydantoin (Dains, Stephenson) 1161.
Ditolylketon, Azin (Staudinger, Goldstein) 884.
Ditolylmethyltelluroniumjodid (Lederer) 56.
Ditolylphenyltelluroniumchlorid u. -bromid u. -jodid (Lederer) 381.
Ditolylsorbit (Paal) 651.
Ditolylsulfit (Richter) 1007.
Ditolyltellurid (Lederer) 55. 57.
Ditolyltelluronium, Dichlorid u. Dibromid u. Nitrat etc. (Lederer) 55.
Ditolyltelluroniumoxyd (Lederer) 56.
Ditolylthioharnstoff (Rassow, Reim) 396.
Diuretin, Nachw. (Mindes) 1075.
Dodekahydrocinchonidin (Skita, Brunner) 496.
Dodekanaphthen (de Montmollin) 644.
Dolomit, Pyro- u. Piezoelektriz. (Voigt)

539. — Konfiguration (Pfeiffer) 839. — Zus. (Tućan) 1064. — Darst., künstl.; Trenn. v. Kalkspat u. Unterscheid. v. Ca-Carbonaten u. Magnesit (Leitmeier) 1185. — Sinterdolomit (Pohl) 210*. — s. a.: *Calciumcarbonat.*

Doppelbindungen, u. Elektronentheorie (Spiegel) 867. — s. a.: *Valenz, Verbindungen, ungesättigte.*

Doppelbrechung, s.: *Refraktion.*

Doramatsalbe 417.

Dracorubin, u. Nachw. der Kautschuklösungsmittel (Frank, Marckwald) 605.

Drähte, Metalldrähte, Einschmelzen in Quarzglas (Podszus) 623*.

Drogen, Aschengehalt (Tschirch) 835. — v. Indien (Hooper) 1061. — Antagonismus (Ikeda) 188. — Bewert. (Voigt) 430. — Unters., mikroskop. (Greenish) 770. — s. a.: *Arzneimittel.*

Droseraceen, Mikrochem. (Fünfstück, Braun) 405.

Druck, s. a.: *Dampfdruck, Osmotischer Druck etc.*

Drucken, Herst. v. gemusterten Geweben (Zeidler) 438*. — v. Papier, mit Hilfe der Elektrolyse (Baumann) 290*. — s. a.: *Färberei.*

Drüsen, Sekretion, u. Hypophysenextrakt (Pal) 669.

Dubhium (Eder) 456.

Düngemittel, aus Kaliendlaugen (Kaliwerke Großherzog von Sachsen, Hepke) 82*. — aus Braunkohleasche (Fehn) 862*. — Herst., in Frankreich (Großmann) 948. — Verdrängung v. K in Gesteinen (André) 107. — radioaktive (Jorissen) 948. — nicht stäubende (Winterfeld) 1096*. — Reizdünger (Ehrenberg) 595. — Ausnutzung des unl. N (Pember, Hartwell) 237. — Zunahme des N im gärenden Dünger (Tottingham) 765. — NH_4Cl-haltige (Precht) 42*; u. NH_4-Mg-Sulfat-haltige (Precht) 862*. — Cyanamid- u. Ca-Phosphat-haltige (Zollenkopf) 291*. — Schröders Phosphatkali (Popp) 767. — Unters. (Müller) 509. — Analyse, chem.-physik. (Mitscherlich) 519. — Best., der Phosphorsäure (Incze) 521. — s. a.: *Rhenaniaphosphat, Tetraphosphat, Thomasmehl.*

Düngung (Pfeiffer, Simmermacher) 421. — Wrkg. starker Salzgaben auf die Pflanzenentw. (Warnebold) 237. — Verwend. v. Abwasser (Draghetti) 700. — mit NH_4Cl (v. Seelhorst) 594. — mit Kalisalzen (v. Seelhorst) 595; zu Hopfen (Ancker) 765. — mit Mn-Salzen (Ehrenberg, Schultze) 595. — mit Thomasmehl, u. Citratlösl. der Phosphorsäure (Mitscherlich) 765. — Ersatz, f. Thomasmehl (Menozzi) 107. — mit Rhenaniaphosphat, Thomasphosphat etc. (Remy) 765. — mit Knochenmehlphosphorsäure (Beger) 238. — s. a.: *Boden, Pflanzen etc.*

Dufrenit (Koechlin) 1185.

Dulcin (Siedler) 1048.

Dulcit, Komplexverb., mit $Ba(OH)_2$ (Grün) 644.

Dynamik (Kremann) 711.

Dypnopinakolen (Delacre) 1019.

Dypnopinakon (Delacre) 1019.

Dysenterie, s.: *Bakterien, Ruhr.*

Dysenteriebacillen, s.: *Bakterien.*

Dysprosium, Trenn., v. Holmium, Yttrium, Erbium, Terbium, Neodym (James, Willand) 985.

Edestin (Reeves) 1167. — Acetylzahl (Landsteiner, Prášek) 147.

Eialbumin, s.: *Ovalbumin.*

Eichenholz, russisches (Richards) 435.

Eier, zerschlagene, Konservier. (Eichelbaum) 25. — Ersatz (Beythien, Hempel) 676; u. Eiweißnahrung (Sauer) 154. — Nachw., in Teigwaren (Schaffer, Gury) 431. — der Amphibien, Befruchtungsmembran (Bataillon) 271. — der Hühner, Bakterien u. Katalasegehalt (Postolka) 755; (Kossowicz) 756; (Brtnik) 1057; Altersbest. (Großfeld) 847. — faule, der Chinesen, Bakteriengehalt (Dold, Li mei ling) 1056. — Seesterneier, unbefruchtete, Aktivier. durch Buttersäure (Lillie) 748. — Seeigeleier, Aktivier. (Lillie) 1042. — s. a.: *Befruchtung.*

Eis, Schmelzwärme, latente (Leduc) 977.

Eisen, Funde, prähistorische (Rupe, Müller) 950. — Reineisen (Cain, Schramm etc.) 434; (Burgess) 1082. — Darst., aus Eisenerzen (Estelle) 620*. — Schmelzen, in Kupolöfen (Stoughton) 1097*. — Wärmebehandl. (Bunzlauer Werke Lengersdorff) 533*. — Temperguß, u. Glühdauer (Wüst, Leuenberger) 1082. — Gefäße, Auskleidung (Ernst) 433. — Gegenstände, Oxydieren der Oberfläche Guerini) 209*. — Passivität (Bennett, Burnham) 875. — krit. Punkte, Best., thermoelektr. (Burgess, Scott) 552. — Hall- u. Corbinoeffekt (Chapman) 868. — Spektr. (Burns, Meggers etc.) 552; (Meißner) 634. — Entfern., aus Graphit (Donath) 546. — Korrosion, elektrolyt. (Mc Collum, Ahlborn) 1083. — Verteil. des P; Ätzmittel (Oberhoffer) 692. — als Reduktionsmittel (Pomeranz) 457. — Oxydationsbeschleunigung u. -verzögerung (Rohland) 458. — u. Farböle (v. Hoek) 610. — u. Pflanzenwachstum (Vageler) 30. — Best., Schnellmethode

(Edgar) 844; titrimetr. (Brandt) 1190; v. C, App. 863; (Klees) 968; (Ströhlein) 968. — Trenn., v. Th, mit Cupferron (Thornton) 1190. — Spiegeleisen, mit 10% Mn u. 4,57% C (Wagner) 1082. — Flußeisen, Verteil. der Gase (Goerens, Collart) 1082; mechan. Eigenschaften, u. Temp. (Reinhold) 611; Desoxydieren (König) 439*; Verzinkung u. Verzinnung (Altpeter) 611. — Gußeisen, Temperguß (Stotz) 284. — gußeiserne App., Erhöhung der Widerstandsfäh. gegen h. Gase etc. (Wülfing, Dahl) 780*. — Ferrosalze, Nachw., in Körperflüssigkeiten (Popesco) 427. — Salze, organ. (Pickering) 304. — Verbb., mit Acetylaceton u. Pyridin (Weinland, Bässler) 493. — s. a.: *Ferri . . ., Ferro . . ., Magnetismus, Martensit, Stahl.*

Eisenbahnmaterialien (Burgess, Merica) 1198.

Eisenbeton, s.: *Beton.*

Eisenerze, Reduktionsziffer, im Hochofenbetrieb (Osann) 284.

Eisenhydroxyd, Sol, Gestalt (Dießelhorst, Freundlich) 45.

Eisenlegierungen, mit C (Cain, Schramm etc.) 434. — P-reiche (Georgs-Marien-Bergwerks- u. Hütten-Verein) 439*. — mit Be (Oesterheld) 983. — s. a.: *Martensit.*

Eisenoxyd, kolloid., osmot. Druck (van der Feen) 638. — System Fe_2O_3-Fe_3O_4 (Sosman, Hostetter) 551.

Eisenvitriol, s.: *Ferrosulfat.*

Eiter, u. Hypochlorite (Lumière) 27.

Eiweiß, Bldg.; C-Quellen (Bokorny) 153. — Darst., aus Hefe (Bokorny) 273. — Mol.-Gew. (v. d. Feen) 401. — opt. Eigenschaften, Adsorpt. etc. (Rakusin) 230. — u. Licht (Schanz) 670. — Hydrolyse (Deleanu) 498. — Bldg. v. Pyridin daraus (Maillard) 326. — u. Anilinfarbstoffe (Hollande) 579. — Gehalt, der Nahrung, u. Fortpflanzung (Grumme) 666. — Resorption u. Assimilation (Bang) 99. — Verdaulichkeit, u. Eierersatz (Sauer) 154. — u. Takadiastase (Okada) 1174. — Spaltung, im Organismus (Lo Monaco) 22. — Farbenreaktt. (Rakusin, Braudo etc.) 428. — Reaktt., f. den Truppenarzt verwendbare (Edelmann) 524. — Analyse (Plimmer) 1193. — Nachw., im Harn (Eicke) 697. — Best., im Harn (Dhommée) 112. 524. — Präpp., Prüf., serolog.; Unterss. v. Tannin- u. Eisenalbuminat (Schenk) 851. — Verbb., acetylierte (Landsteiner, Prášek) 147. — Ag-Glykocholate (Farbwerke) 81*. — s. a.: *Albumin, Albuminurie, Blutserum, Ernährung, Proteine, Protoplasma, Stoffwechsel, Verdauung etc.*

Elaidinsäure (Posternak) 559. — u. $KMnO_4$, u. Carosches Reagens (Afanassjewski) 377.

Elastin, Farbenreaktt. (Rakusin, Braudo etc.) 428.

Elektr . . ., s. a.: *Dissoziation, Ionen, Photoelektr . . . etc.*

Elektrische Entladung, disruptive (Guye) 972; u. Verbrenn. v. Gasen (Thornton) 371.

Elektrische Leitfähigkeit, Extrapolation (Randall) 539. — v. Metallen (v. Hauer) 866. — in Metalldämpfen (Becker) 368. — in anisotropen Flüss. (Voigt) 299. — in Seifenlamellen (Rickenbacher) 47. — v. schwachen Säuren (Oliveri-Mandalà) 577.

Elektrischer Kerreffekt, in Flüssigkeiten (Born) 366.

Elektrischer Ofen, s.: *Ofen.*

Elektrischer Strom, Stromschwankungen in Vakuumröhren, u. Alkalimetalle (Elster, Geitel) 542.

Elektrischer Widerstand, v. durch Zerstäubung erhaltenen Films nach der Abscheidung (Hobbs) 713.

Elektrisches Feld, Darst., mit Gipskrystallen (Fischer) 631.

Elektrizität, Elementarquantum (Zerner) 368; u. Brownsche Bewegung (Schidlof, Targonski) 368. — Atomistik (Konstantinowsky) 299. — Überspannung (Benett, Thompson) 538. — Voltaeffekt, Unters., u. Radioaktivität (Sarasin, Tommasina) 47. 538. — magnet. u. dielektr. Polarisation (Livens) 716. — molekul. elektrostatisches Feld in komprimierten Gasen (Guye) 972. — Wechselstrom-Gleichstromeffekt in Bi (Heurlinger) 374. — s. a.: *Pyro-, Piezoelektrizität etc.*

Elektrochemie 446; (Arndt) 713. 852.

Elektroden, Wasserstoffelektroden, u. Bldg. v. Zinkaten (Hildebrand, Bowers) 552. — Bleielektroden, Unters. (Getman) 553. — Kalomelektroden (Ellis) 544. — aus Pt (Chem. Fabr. Grünau Landshoff etc.) 1093*. — Ag-$AgNO_3$-Elektroden etc.; Polarisation (Isgaryschew) 212. — s. a.: *Kathoden etc.*

Elektrolyse, v. Wasser (Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert) 1093*. — s. a.: *Dissoziation.*

Elektrolyte, Potentialdifferenz bei Berührung zweier Elektrolyte (Gouy) 538. — starke, Anomalie (Snethlage) 367. — amphotere, Konstanten (Adams) 1103. — s. a.: *Dissoziation, Elektrizität, Salze.*

Elektronen (v. Hauer) 866. — Kinetik (Franck, Hertz) 867. — Theorie, u.

Doppelbindung (Spiegel) 867; u. Rotationsdispers. (Richardson) 368; der Metalle (March) 48; (Oseen) 447. — Ladung, u. Fall kleiner Tröpfchen; Subelektronen u. Brownsche Bewegung in Gasen (Targonski) 119; (Schidlof, Targonski) 632. — schnell bewegte, träger Massen (Schaefer) 299. — durch X-Strahlen ausgesandte, Messung (Bedreag) 451. — des H (Stark) 302.

Elementaranalyse, Ofen (Frerichs) 968. — Best., gleichzeitige, v. Hlg. u. C (Robertson) 276; v. Hlg. in organ. Verbb., durch katalyt. Redukt. (Busch, Stöve) 199. — Mikroanalyse (Dubsky) 595; (Rinkes) 596.

Elemente, Systeme, u. H-He-Struktur der Atome (Harkins) 536. — period. System (Stintzing) 296; (Bedreag) 451; (Harkins, Hall) 784. 970; (Wadell) 970; (Silbermann) 1100. — isotrope (v. d. Broek) 443; Atomgew. (Fajans, Lembert) 214; Salze, Lösl. (Fajans, Fischler) 214. — s. a.: *Atome etc.*

Elemente, galvan., Kalomelnormalelemente (Lipscomb, Hulett) 538.

Eleonorit (Koechlin) 1185.

Ellagsäure (Bleuler, Berkin) 570.

Emaille (Vereinigte Chem. Fabr. Landau etc.) 709*.

Emanation, s. a.: *Radiumemanation, Strahlen etc.*

Emanatorium (Danne) 1.

Emetäthylin (Karrer) 921.

Emetallylin (Karrer) 923.

Emetin, Dissoz.-Konstante (v. Weisse, Meyer-Lévy) 1030. — Überführ. in Cephaelin (Karrer) 921. — lähmende Wrkg. (Pick, Wasicky) 832.

Emetolin (Karrer) 922.

Emetpropylin (Karrer) 921.

Emulsin, Vork., in der Hefe (Bokorny) 409. 410. 586. — u. Darst. v. Propylenglykolmonoglucosid (Bourquelot, Bridel etc.) 734. — u. Nachw. v. Glucosiden in Pflanzen (Bourquelot, Fichtenholz) 743.

Emulsion . . ., s. a.: *Kolloid . . .*

Emulsionen (Fischer, Hooker) 47. 402. — Scheidung, mittels der Fliehkraft (Ayers) 866.

Endomyces, s.: *Pilze.*

Energie, Bedarf, des Menschen (Du Bois) 678.

Enesol (Schmidt) 74.

Enomorphon 417.

Enterosan (Messner) 683.

Entladung, s.: *Elektrische Entladung.*

Entropie, absol., einatomiger Körper (Planck) 370.

Enverbin (Heuß) 287.

Enzianpflanze, Nachw., v. Gentisin (Tunmann) 66.

Enzyme, Chemie (Trier) 68. — Zerfall u. Bldg. in der Zelle (Rahn) 67. — Wrkgg. (Falk, Sugiura) 826. — Unters. (Biedermann) 406. — spezif., im Blut, nach Granaterschütterungen (Uhlmann) 234. — Abwehrfermente, spezif. (Oppler) 416. — Abderhaldensche Reakt. (Hüssy) 78; (Kafka) 946; u. Abwehrfermente (Amann) 79. — der Hefe, Empfindlichkeit (Bokorny) 586; u. Resorcin (Euler, Euler) 405. — esterifizierende, in den Früchten der Sägepalme (Griebel, Bames) 103. — Gärungsenzyme, Nachw. im Tierkörper (Euler, Euler) 929. — peptolartige, u. Polypeptide (Clementi) 68. — peptolyt., v. Ficus Carica (Deleanu) 498. — peptonisierende, Farbenreaktt. (Rakusin, Braudo etc.) 428. — proteolyt., des Weizenmehles (Swanson, Tague) 580; spezif. u. Placenta (Hulton) 1045. — tryptische, in der Wäscherei (Kind) 285. — Inulo-Coagulase (Wolff) 148. — „bulgar. Ferment", u. Lactose (Quagliariello, Ventura) 562. — s. a.: *Bakterien, Blutserum, Diastasen, Katalasen, Lab, Peroxydasen, Phosphatese, Reduktasen.*

Eosin, u. Färbung v. Kautschuk (Ostromysslenski) 357.

Epidot (Grubemann) 688; (Balzac) 950. — Röntgenogramm (Haga, Jaeger) 450.

Epinephrin, Pharmakol., u. Novocain (Hatcher, Eggleston) 750. — u. Gehalt, an roten Blutkörperchen (Lamson) 272. — u. Ureter (Macht) 233. — u. Medullarzentren (Brown) 504. — Entbindung aus Suprarenaldrüsen durch Reizung der Splanchnicumnerven (Stewart, Rogoff etc.) 509.

Erbium, Bogenspektr. (Eder) 455. — Trenn., v. Yttrium (James, Willand) 985.

Erbium III (Eder) 456.

Erdalkalimetalle, Spektr. (Stark) 874.

Erdboden, s.: *Boden.*

Erden, seltene, Darst., in England (Johnstone) 1091. — Spektr. (Siegbahn, Friman) 365. — Kobalticyanide (James, Willand) 984.

Erdöl, s.: *Petroleum.*

Ergotin „Loster" (Oppenheim) 1062.

Ergotoxin, u. Ureter (Macht) 233.

Erle, Zus. (Keegan) 497.

Ernährung (Hopkins) 664. — u. der Krieg (Lichtwitz) 666. 930. — u. osmot. Gleichgew. des Blutes (Regnier) 666. — u. Leistung (Weichardt, Lindner) 1043. — mit Eierersatzpräpp. (Sauer) 154. — mit Mais u. Reis (Clementi) 500. — mit Weizen- u. Kornmischungen (Hart, Miller etc.) 1043. — mit grobzerquetschtem

Weizen (Hindhede) 186. — mit K-Brot, u. Zus. der Faeces (Rubner) 825. — mit Leguminoseblättern (Haberlandt) 1057. — mit Kartoffeltrockenpräparaten; Diabetesdiät (Hochhaus, Küster etc.) 748. — vegetabil., u. NH_3-, u. Aminosäuregehalt im Magen u. Dünndarm (Agnoletti) 1043. — v. Säuglingen, mit Kartoffelmehl (Müller) 1179. — v. Tieren, Mineralstoffwechsel (Forbes) 665. — Kriegskost, u. Stoffwechsel (Loewy, Zuntz) 502. — Eiweißgehalt der Nahrung, u. Fortpflanzung (Grumme) 666. — s. a.: *Assimilation, Fleisch, Fütterung, Nahrungsmittel, Stoffwechsel, Verdauung etc.*

Erucasäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1141.

Eruptivgesteine, s.: *Gesteine.*

Erysipel, u. Jodtinktur (Gelinsky) 158.

Erythren, Umwamdl. in Cyclobutanderivv. (Ostromysslenski) 307.

Erythrit, Röntgenogramm (Haga, Jaeger) 450. — Komplexverbb., mit $Ba(OH)_2$ (Grün) 644.

Erythrocyten, Gehalt, u. Epinephrin (Lamson) 272. — u. Bestrahlung; Verh. v. Blutagarplatten (Hausmann) 1049. — Reizbest. gegenüber anisotonischer NaCl-Lsg. (Schultz, Charlton) 73.

Erythrosin, u. Färbung v. Kautschuk (Ostromysslenski) 357.

Erze, Bldg. (Wells) 840. — Auslaugen (de Florin) 361*. — Verarbeitung (Westdeutsche Thomasphosphat-Werke) 708*; Ölschwimmverf. (Gröndal) 779*. — Verhüttung (New Metals-Process Co.) 709*. 1098.* — sulfidische, Verarbeit. auf Eisen u. S (Estelle) 620*.

Espartogras, Wachsgehalt (Budde) 267.

Essig, Essiggär., des Weines, u. Essigbakterien (Rothenbach) 776. — Schnellessigbildner, Säuerungsverlauf (Janke, Bauer) 702; (Wüstenfeld) 702, 1084; (Janke) 1084.

Essig . . ., s. a.: *Acet . . ., Diacet . . . etc.*

Essigbakterien, im Lagerbier (Goslich) 612. — u. Bestandteile des Weines bei der Essiggär. (Rothenbach) 776. — u. Alkoholsäuerung (Janke) 192.

Essigsäure, Vork., im Wachs aus Espartogras (Budde) 268. — Bldg., aus ozonisiertem Kautschuk (Harries, Fonrobert) 478. — Darst., aus Acetylen (Farbenfabriken) 245*; aus Aldehyd (Badische) 861*. — konz. (Harburger Chem. Werke Schön) 245*. — Gemisch, mit Phosphor- u. Borsäure, u. H-Ionenkonz. (Prideaux) 712. — Oxydation durch $KMnO_4$ (Doroschewski, Pawlow) 217. — u. Verseif. v. benzoylierten Cyanhydrinen (Albert) 384. — u. Ester, u. katalyt. Redukt. mittels Pt (Böeseken, Bilheimer) 171; Additionsverbb. (Kendall, Moore) 976. — Na- u. K-Salz, Zustandsdiagramm (Baskow) 215. — Ag-Salz, Ammoniakat (Bruni, Levi) 640. — Pb-Salze (Westdeutsche Bleifarbenwerke Kalkow) 245*. — Ester, Vork., im Daturaöl (Ssiwolobow) 227; Dampfdichte (Blackman) 714; u. C_6H_5MgBr (Stadnikow) 388 — Methylester, Absorpt.-Spektr. im Infrarot (Callow, Mc Cullagh Lewis etc.) 124; Verseif. (Griffith, Mc Cullagh Lewis) 124; (Jones) 791. — Äthylester, u. Äthyljodid; Lösl. (Hildebrand) 1101. — Phenylester (Hoeflake) 383. — Fluorenylester (Staudinger, Gaule) 888. — Anhydrid, u. Cellulose, u. Stärke (Böeseken, v. d. Berg etc.) 173. — Amid, u. N-Ernährung der Hefe (Bokorny) 273; K-Verb. (Rakshit) 250. — Nitril, Überführungszahl des Ag darin (Ssachanow, Grünbaum) 305.

Essigsäurepropionsäureanhydrid (Verkade) 171.

Ester, u. Organomagnesiumverbb. (Stadnikow) 388. — Additionsverbb., mit Säuren (Kendall, Booge) 976. — s. a.: *Säuren, Verseifung.*

Esterasen, der Ricinussamen, N-Gehalt (Falk, Sugiura) 826.

Eucupin, u. Diphtheriebacillen (Schaeffer) 753; (Sommer) 1181.

Eugenol, u. H_2SO_4 (Sieburg) 200. — Methyläther, Vork., im Öl v. Cinnamomum Oliveri (Hargreaves) 1149.

Eugenolacetsäure, u. CH_2O (Cohen) 1151.

Eugenolbromallyläther (Farbenfabriken) 618*.

Eumidrin, u. Ruhrbacillen (Usener) 513.

Eupad (Messner) 684.

Eusol (Messner) 684.

Euxanthon, Spalt., Best. des Resorcins (Votoček, Potměšil) 110.

Excelsin (Reeves) 1167.

Exoascus deformans, u. Pfirsichlepra (Peglion) 96.

Explosionen, Schlagwetter, Heliumgehalt (Moureu, Lepape) 1202; Sicherheitslampen (Hardwick, O'Shea) 1203.

Explosivstoffe, s. a.: *Sprengstoffe.*

Extraktion, Apparate (Kippenberger) 863; f. Fette (Schmidt) 364. — mit Ä. aus wss. Lsg. (Pinnow) 954. — v. pflanzl., tier. Stoffen etc. (Elektro-Osmose) 858*.

Faeces, Vork., v. Porphyrin (Fischer) 1159. 1160. — Verwert. (Garrigou) 420. — u. K-Brotkost (Rubner) 825. — Unters., mikroskop. (Greenish) 770; im Felde (Zucker) 1197. — Nachw., v. Blut

(Rapin) 78; (Rosenthal) 682; spektroskop., v. Blut (Snapper) 697; v. Typhus- u. Paratyphuskeimen (Bierast) 78.
Fäden, aus Viscose (Steimmig) 43*. — die den geknüpften Hanf ersetzen (Fibern-Manufaktur-Akt.-Ges.) 38*.
Färben, s. a.: *Färberei, Farbstoffe.*
Färberei (Halle) 854. — Oxydation v. Farbstoffextrakten u. Catechu auf der Faser (Diehl) 854. — Färben, v. Pelzen, Haaren etc. (Fresenius, Zimmer) 358*; (Farbwerke) 705*; v. Leder, Seide, Holz etc. (Fresenius, Zimmer) 857*. — Färbungen, waschechte, auf der Faser (Farbenfabriken) 1093*; schwarze, auf Wolle (Farbenfabriken) 1203*; schwarze, auf der Faser (Chem. Fabr. Griesheim) 437*; schwarze, auf ungebeizten Gespinstfasern (Ges. für chem. Ind. Basel) 287*; türkischrotähnliche (Farbwerke) 857*; u. Drucke, echte (Stolle, Kopke) 1204*. —Herst. v. Reserven unter Küpenfarbstoffen (Crone) 39*. — Alizarinrotfärberei (Diehl) 285. — Drucken, v. Textilstoffen (Farbenfabriken) 205*; v. Geweben mit Fließfarben (Roessingh) 858*. — Schwarzreservedruck (Diehl) 1085. — Weiß- u. Buntreservieren v. mit Chromfarben unter Zusatz einer Chrombeize zu färbenden Waren (Durand, Huguenin) 359*. — Veränder. v. Wollfasern durch Alkalien u. Säuren (Seel, Sander) 528. — Rauhwarenunters. (Freiberger) 615. 1088. — Waschbäder, Verhütung des Ausflockens v. Ca-Seifen (Farbenfabriken) 616*. — s. a.: *Farbstoffe.*
Färbungen, echte (Diehl) 285. — u. Vitalfärbung, Auffassung als Adsorption; Bindungsart der Farbe im Protoplasma etc. (Skraup) 823. — v. Bindegewebe, mit Carmin u. Azocarmin (Heidenhain) 424. — v. Gliastrukturen (Pötter) 424. — s. a.: *Färberei, Vitalfärbung.*
Fässer, Entpichen (Rauch) 616*.
Farben, Absorpt. durch Schirme (Kingsbury) 535. — Farbenkreis (Kallab) 627. — Farbensehen (Schulz) 152; (Houstoun) 583. — Best. (König) 432. — Öl- u. Lackfarben (Fresenius, Zimmer) 857*. — s. a.: *Anstriche.*
Farbentemperatur (Hyde, Cady etc.) 460.
Farböle, u. Eisen, u. Stahl (v. Hoek) 610.
Farbstoffe, Bericht (Lehmann) 704. — Industrie, in England, u. der Krieg (Whittaker) 1200. — Adsorpt., durch organ. Säuren (Cohn) 1150. — u. Entw. (Lüppo-Cramer) 212. — u. kolloides Gold (Traube, Takayasu) 991. — u. Hefegär. (Somogyi) 1050. — u. Eiweiß (Hollande) 579. — u. Vitalfärbung (Skraup) 822. — Nachw., in Wein (Kreis) 432; (Masoni) 1077. — der Melasse u. Entzuckerungsschlempe (Stoltzenberg) 775. — saure, Speicherung in tier. Zellen (v. Moellendorf) 232. — substantive, grüne (Farbwerke) 621*. — aus Aminophenylarsinsäure (Noelting) 1131. — der Dihydroanthrachinonazinreihe (Farbwerke) 1097*. — aus Dinitrotolan (Ruggli) 801. — aus Phenanthrenchinon (Mukherjee, Watson) 657. — Polyoxyanthrachinonfarbstoffe, Farbe (Meek, Watson) 659. — der Pyronreihe, nachchromierbare (Farbenfabriken) 292*. — Baumwollfarbstoffe (Perkin) 148; Verwend. v. Dehydrothiotoluidinsulfosäure (Farbenfabriken) 360*; gelbe bis gelbbraune (Cassella) 441*. 622*. — Gallocyaninfarbstoffe (Ges. f. chem. Ind. Basel) 440*. — der Acridinreihe (Akt.-Ges. für Anilinfabr.) 246*. — Rhodamin, aus Aminodiäthylbenzylamin, u. Fluoresceinchlorid (Noelting, Kregczy) 1128. — Triarylmethanfarbstoffe (Farbwerke) 291*. 360*; (Farbenfabriken) 440*. — Entwicklerfarbstoffe, aus Aminooxynaphthalinsulfosäuren (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 440*. — Küpenfarbstoffe, blaugrüne (Kalischer, Mayer) 813; der Anthrachinonreihe (Wedekind) 621*; blaue, Cl-haltige, der Anthrachinonreihe (Farbwerke) 622*. — Schwefelfarbstoffe (Farbenfabriken) 292*; (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 293*. 441*; (Farbenfabriken) 1097*; gelbe (Farbenfabriken) 43*. 293*. 441*; (Cassella) 622*; schwarze, Bldg. v. H_2SO_4 (Zänker, Weyrich) 286; Chromophor (Zänker) 1200. — Sulfinfarbstoffe, blaue, der Carbazolreihe (Cassella) 534*. — s. a.: *Alizarin, Anthrachinonimidfarbstoffe, Azo-, Pflanzenfarbstoffe, Indigoide, Färberei etc.*
Faserstoffe, Analyse (Pontio) 164. — s. a.: *Bleichen, Färberei.*
Faulbecken, Entgasen u. Absenken v. Schwimmschichten (Schimrigk) 710*.
Feldspat, u. Kaligewinn. (Neumann, Draisbach) 775.
Fenchan, u. HNO_3 (Nametkin) 253.
Fenchen (Nametkin) 255.
Fenchocamphersäure (Nametkin) 254.
Fenchocamphoron (Nametkin) 254.
Fenchon (Nametkin) 253. — Nitrier. (Nametkin, Chochrjakowa) 255.
Fenchylalkohol (Nametkin) 255.
Ferberit (Hess, Schaller) 689.
Fermente, s.: *Bakterien, Enzyme etc.*
Ferr . . ., s. a.: *Eisen . . .*
Ferrichlorid, u. Salmiak, Mischkrystalle (Ritzel) 638. 639. — Verb., mit Dimethylthiochromon (Simonis, Elias) 145.

errricyanwasserstoff, Salze, Konstitution (Friend) 1001; u. Koagulationsgeschwind. v. $Al(OH)_3$-Sol (Gann) 50; Best., in Ggw. v. Cyaniden u. Thiocyanaten (Knapman, Randall) 1192. — K-Salz, Krystallform, im magnet. Felde (Tveten) 369; u. H_2O_2 (Dubsky) 226. — Ca- u. K-Salz, osmot. Druck (Berkeley, Hartley) 712. — Ag-Salz, u. Nachw. v. Halogensilber in photogr. Schichten (Valenta) 281.
errioxyd, Dissoz., an der Luft (Hostetter, Sosman) 788. — u. O; u. $Cr(OH)_3$ (Milbauer) 1111.
errisulfat, Paramagnetismus (Gans) 299.
errochrom, Best., des Cr (Herwig) 693.
errocyanwasserstoff, Salze, Konstitut. (Friend) 1001; u. Koagulationsgeschwind. v. $Al(OH)_3$-Sol. (Gann) 50; Best., in Ggw. v. Cyaniden u. Thiocyanaten (Knapman, Randall) 1192. — K-Salz, u. Tetranitromethan (Chattaway, Harrison) 123. — Ca-, Mg- u. Na-Salz, osmot. Druck (Berkeley, Hartley) 712. — Ag-Salz, u. Nachw. v. Halogensilber in photogr. Schichten (Valenta) 281. — Cu-Salz, in Membranen, Struktur (Tinker) 367.
Ferromangan, Verhinder. der Ansatzbldg. bei Schmelz- u. Transportvorrichtungen (Ges. für Elektrostahlanlagen) 291*.
Ferrosulfat, Paramagnetismus (Gans) 299. — u. Oxydation organischer Verbb. durch $KMnO_4$ (Doroschewski, Pawlow) 217.
Ferrosulfid, System Cu_2S-FeS (Schad, Bornemann) 422.
Ferrowolfram, Best., v. Wolfram (Dittler, v. Graffenried) 602.
Ferryl 418.
Fest, feste Körper, spezif. Wärme (v. Jüptner) 49. — Massen, feste, aus Mineralöl, Asphalt etc. (Chem. Fabr. Albert, Berend) 1093*.
Fett, der Hefe (Bokorny) 409. 585. 586. 751. 1032. — Verh., im Protoplasma, u. Emulsionen (Fischer, Hooker) 402. — u. Purinausscheid. (Umeda) 1175. — u. Eiweißstoffwechsel (Tsuji) 1176. — Best., in Kakao (Kreis) 429; (Keller) 429; in Pulvern (Phillips) 242. — s. a.: *Cottonöl, Fette, Käse, Milch, Öle, Stoffwechsel etc.*
Fette, Bericht 1915 (Herbig) 285. — Chemie (Fahrion) 1084. — Darst., aus der Linde (Thoms, Michaelis) 147; aus Maikäfern (Rabow) 285; aus Schmeißfliegen etc. (Engel) 777; aus Pilzen (Lindner) 613. — Extraktion, App. (Schmidt) 364. — geschmolzene, Kühlvorrichtungen (Naamlooze Vennootschap „Ant. Jurgens“) 442*. — Schmelzp., Best. (Monhaupt) 604. — Versorgung (Leimdörfer) 948. — Talggehalt (Prescher) 1057. — Spaltung (Böhm) 209*. — Hydrogenis. (Fahrion) 285; (Siegmund) 526. 703; (Hegel) 613; (Herzog) 776; (Margosches) 962; (Frerichs) 962; (Normann) 962; App. (Klimont) 285; mit Metalloxyden (Ölverwertung) 208*; mit Ni- u. Ni-Oxyden (Normann) 285; Empfindlichkeit gegen Gifte etc. (Normann) 853; mittels Ni-Borat (Schönfeld) 285. — Konstanten u. Härtung (Backer) 703. — gehärtete, Unters. (v. Leent) 526; u. Wassergehalt der Margarine (Brauer) 527; Nährwert (Pekelharing, Schut) 508; Nachw., in Butter (Amberger) 351. — extrahierte, Unters. (Normann, Hugel) 524. — Abfallfette (Knorr) 1084. — Ersatz (Löffl) 703. — Rosafärbung (Knapp) 1178. — Charakterisier., durch Rosanilindisulfit (François) 76. — Nachw., v. Benzoesäure (Stadlin) 957. — Thermalzahlen (Marden) 201. — Best., der Bromzahl (Arnold) 431; der Jodbromzahl (Winkler) 1192; nach Gerber, u. Amylalkohol (Orla-Jensen) 76; v. Glycerin (Bull) 696; des Unverseifbaren (Davidsohn) 1076. — s. a.: *Fett, Öle etc.*
Fettsäuren, Darst. aus Seifenwasser (Scholz) 777. — Redukt., katalyt., mittels Metalloxyden (Ölverwertung) 208*. — u. $CaCl_2$, u. $MgCl_2$ (Fischer) 700. — ungesätt., Oxydation (Salway) 123. — s. a.: *Säuren.*
Feuchtigkeit, undurchlässige Wandbekleidung (Stüwe) 1092*.
Feuer, griechisches, Zus. (Zenghelis) 704.
Feuerung, s.: *Heizung.*
Feuerwerkskörper (Brauer) 442*.
Fibrin (Herzfeld, Klinger) 335. — u. Blutgerinnung; kolloide Fibrinlsgg. (Hekma) 66. — u. Wundenbehandl. (Bergel) 584.
Fibrinogen, u. Fibrin (Herzfeld, Klinger) 334.
Fibroin, Seidenfibroin, Acetylzahl (Landsteiner, Prášek) 147.
Fichtenholz, Ausnutzung (Teeple) 1201.
Ficus, Carica L., Enzyme (Deleanu) 498. — javanica, orangefarbige Hydathoden (Molisch) 403.
Films aus Viscose (Steimmig) 43*. — s. a.: *Photographie.*
Filtrieren, im Vakuum, App. (Irvine) 968. — v. trockenen u. feuchten Stoffen (Müller) 782*. — Filter, Darst., in Frankreich (Durieux) 769. — Papierbreifilter, Anwend. (Jodidi) 954. — Filtrierpapier (Bevan, Bacon) 434; feinporiges (Großfeld) 841. — Filterpressen (Ludwig) 1100. — Klärung v. Wasser in biol. Filteranlagen (Tatham) 960.

Filtrierpapier, s.: *Filtrieren.*
Firnis, Fortschritte 1915 (Fahrion) 777. — Best. (Boughton) 605. 1196.
Fische, Gefrieren (Bringk) 782*. — u. Fischabfälle, Verarbeitung (Bringk) 782*.
Flammen, Ausbreitung in Gemischen v. H u. Luft (Haward, Otagawa) 121. — Gasflammen, leuchtende, u. Pt (Mylius, Hüttner) 436. — Leitung; Alkaliflammen (Marx) 540.
Flaschen, Sterilis. (Zahm-Manufacturing) 293*. — Standflaschen 296.
Flavogallol (Bleuler, Perkin) 569.
Flavogallon (Bleuler, Perkin) 569.
Flavogallonsäure (Bleuler, Perkin) 569.
Flavon, Derivv. (Ghosh) 93.
Flechten, Verwend., als Nahrungsmittel (Hesse) 415; in der Pharmacie (Piorkowski) 158.
Fleisch, Gefrieren (Bringk) 782*. — Nachw. der Fäulnis (Tillmans, Mildner) 523. 957; u. Best., v. HNO_2 u. HNO_3 (Acél) 347. — Best., v. Wasser (Scholler) 773. — Kalbfleisch, Verdaulichkeit (Langworthy, Holmes) 930. — u. Wurst, Unters. (Beythien, Hempel) 676. — Wurst, u. der Krieg (Seel, Schubert) 508; Zus. u. Kontrolle (Seel) 508; Ersatz; Robbenfleisch (Beythien, Hempel etc.) 1057; Best., v. Stärke (Großfeld) 31.
Fleischkonserven, Bakteriologie u. Technologie (Kossowicz, Nassau) 69.
Fliegen, Vertreiben aus Wohnungen (Galaine, Houlbert) 755.
Fließen, s.: *Fluidität.*
Flocken, s.: *Kolloide.*
Flohsamenschleim, als Schutzkolloid (Gutbier, Huber) 865.
Flüssigkeiten, Reinig., u. Kieselsäure (Elektro-Osmose) 858*. — Entfern. v. Gasen (Meihof) 966*. — Verdampfung, App. (Vogt-Gut) 82*. — Anwärmen (Redlich) 706*. — Oberflächenenergie (Jaeger, Kahn) 444. — Brechungsindex (Wright) 974. — Radioaktivier. (Winkler) 359*. — elektr. Kerreffekt (Born) 366. — nicht assoziierte, Verdampfungswärme (Albertosi) 543. — Abmessen (Westman, Hilmer) 362*. — wasserhaltige, Konz. (Norsk Hydro Elektrisk Kvaelstofaktieselskab) 113*. — geklärte, Abheberung (Strell) 433. — organ., Zus., durch den elektr. Bogen; Bldg. v. kolloid. C (Tarczynski) 555. — tierische (Quagliariello) 97. 269. — anisotrope, Elektrizitätsleitung (Voigt) 299; Reaktt. (Svedberg) 211. — s. a.: *Krystalle, flüss.*
Flüssigkeitsgemische (Livingston, Morgan etc.) 566. — binäre, Dampfdruck (Tinker) 869.
Fluidextrakte (Lloyd) 514.
Fluidität, Fließen, plastisches (Bingham) 1102.
Fluor, Vork., in Pflanzen (Gautier, Clausmann) 331. — Best. (Pisany) 425.
Fluoren, u. Königswasser (Datta, Fernandes) 1134.
Fluorenonhydrazoncarbonsäure, Ester (Staudinger, Gaule) 889.
Fluorenonhydrazondicarbonsäure, Ester (Staudinger, Gaule) 889.
Fluorenylalkohol (Staudinger, Gaule) 888.
Fluorenylanilin (Staudinger, Gaule) 888.
Fluorescein, Bldg., in Aspergilluskulturen (Klöcker) 672.
Fluorescenz, u. Lichtabsorpt. (Baly, Tryhorn) 120. — fluorescierende Dämpfe, magnetooptische Eigenschaften (Silberstein) 870.
Fluorpyridin (Tschitschibabin, Rjasanzew) 228.
Fluorwasserstoff, monomolekularer, F. u. Kp. (Oddo) 372.
Flußspat, s.: *Calciumfluorid.*
Föhrenbalsam (Henrich) 580.
Formaldehyd (Blom) 39*. — Bldg., aus Glycin u. Sulfochloramiden (Dakin, Cohen etc.) 1048. — Vork., im Daturaöl (Ssiwolobow) 227. — u. Naphthalinsulfosäuren (Badische) 207*. — u. Salicylsäure (Deutsch-Koloniale Gerb- u. Farbstoff-Ges.) 620*. — u. Lactose, u. Maltose, u. Saccharose (Heiduschka, Zirkel) 1123. — Kondens. mit Phenolen, u. Casein (Berend) 1201. — u. Phenoxacetsäuren; Bldg. v. Harzsäuren (Cohn) 1149. — als Diastasemodell; u. Stärke (Woker) 1033. — u. Bzl., Verwend. zur Insektenvertilgung (Leclair, Logié) 337. — u. Raumdesinfekt. (Scholtz) 623*. — als Getreidebeize (Droste) 685. — u. Textilindustrie (Hornstein) 854. — u. Verleimung v. Holzgegenständen (Grünewald) 361*. — Reakt., mit H_2SO_4 (Sieburg) 200. — Best., colorimetr. (Collins, Hanzlik) 1075. — $NaHSO_3$-Verb. (Hinsberg) 485. — Oxim, Chloride (Sluiter) 376. — Kondensationsprodd. mit Aminonaphthalinsulfosäuren (Deutsch-Koloniale Gerb- u. Farbstoff-Ges.) 289*. 1096*. — Dimethylacetal, s.: *Methylal.*
Formamidine, Reaktt. (Dains, O'Brien etc.) 1026; (Dains, Stephenson) 1161.
Formol, u. Desinfekt. beim Heere (Gaud) 274.
Formylessigsäure, Ester, Na-Verb., u. Cyanessigester (Verkade) 560.
Formylmethylaminothiophenol, Disulfid (Rassow, Döhle) 395.
Formylmethylaminotoluthiophenol (Rassow, Reim) 398.

Formylmethylanilindisulfosäure (Rassow, Döhle) 396.
Formylmethylanthranilsäure (Kaufmann, Rothlin etc.) 1164.
Formylmethyltoluidinsulfosäure (Rassow, Reim) 396. 398. 399.
Formylphenylessigsäure, Ester, Isomerie (Dieckmann) 803. — Nitril (Ghosh) 94.
Forsterit, u. Anorthit, u. SiO_2 (Boeke) 687. — Abscheid. v. Ortho- u. Metakieselsäure daraus (Tschermak) 302.
Fortpflanzung, u. Eiweißgehalt der Nahrung (Grumme) 666.
Frasera carolinensis, Mikrochem. der Farbstoffe (Tunmann) 65. 66.
Fraxetin, Methyläther (Bargellini) 567.
Fruchtmark, Konservier. mit SO_2 (Serger) 940. — Unters., mikr. (Kochs) 424.
Fructose, s.: *Lävulose.*
Früchte, des D. A. B. V., Prüfung (Kunz-Krause, Steinchen) 851.
Fuchsin, u. Phenoxacetharzsäuren (Cohn) 1150. — u. Vitalfärbung; dispersitätsverringernder Einfluß der Methylierung (Skraup) 824.
Fütterung (Richardsen) 517. — mit Nährhefe (Rubner) 30. — mit Birkenholzmehl (Rubner) 824. 825. 826. — mit Glucose (Carlson, Hektoen etc.) 838. — mit Kleie; Ausnutzbarkeit der Zellhüllen (Rubner) 825. — v. Pferden, mit Kartoffeln (Völtz) 421; mit Unkraut (Krause) 686. — s. a.: *Ernährung.*
Fulven, Derivv. (Courtot) 1024.
Fumarsäure, Bldg., aus Chloressigsäure (v. Euler) 313. — u. Pyridin (Lutz) 216. — Redukt., durch $CrCl_2$ u. HCl (Traube, Passarge) 551. — Ag-Salz, Ammoniakat (Bruni, Levi) 640.
Furan, Säurederivv., Hydrotropie der Salze (Neuberg) 971.
Furfuroide (Kunz) 96.
Furfurol, Vork., im Wachs aus Espartogras (Budde) 268. — u. H_2SO_4, u. Phenole (Sieburg) 201.
Furol, u. Best. v. Phloroglucin u. Resorcin (Votoček, Potměšil) 110.
Furoxan (Angeli) 795.
Fußfrost (Raymond, Parisot) 416.
Futtermittel (Beythien, Hempel etc.) 678. 1057. — u. der Krieg (Seel) 508. — Aufbewahrung in Gruben (Crolbois) 685. — Ausnutzung (Morgen, Beger etc.) 238. — Wassergehalt, u. Zus. der Kuhmilch (Turner, Shaw etc.) 337. — Verwend., der Reismelde (Isleib) 421; v. Flechten (Hesse) 415; v. Raps (Lamb, Evvard) 947; v. Pteridium aquilinum Kuhn (Lenz) 421; v. Rebschößlingen (Pugliese) 107; der Wurzelstöcke der Typhaarten (Thoms) 198. — Unters. (Müller) 509. — Wasserbest. (Fornet) 346. 842. — Futterrüben, Konservier. (Völtz, Jantzon) 767. — Rübenkraut u. Rübenblatt, Futterwert (Honcamp, Gschwendner etc.) 516.

Gadolinit, Extraktion des Be (James, Perley) 788.
Gadoliniumkobalticyanid, s.: *Kobalticyanwasserstoff.*
Gadoliniumnatriumsulfat (Bissell, James) 788.
Gärung, Aktivatoren (Euler, Hammarsten) 934. — alkoh., u. Pentosen (Pellet) 1122; Messen der CO_2; App. (Lindet) 757. — Hefegär., verschiedener Zuckerarten (Bokorny) 410; u. Resorcin (Euler, Euler) 405; u. Alkaloide, u. Farbstoffe etc. (Somogyi) 1050. — s. a.: *Bier, Essig, Hefen.*
Galaktobiose (Bourquelot, Aubry) 561.
Galaktonsäure, Lacton, Tetracetylverb. (Paal) 652.
Galaktose, aus Phrenosin (Rosenheim) 1171. — u. Benzoyldihydromethylketolhydrazin (v. Braun) 201.
Galaktoside, des Gehirns (Rosenheim) 1171.
Galenit, Verh., als Detektor (Collet) 713.
Galle, Sekretion, u. Kohlenhydrate (Lo Monaco, Silenzi) 22; (Cosentino) 22. — des Rindes, Ausscheid. v. Ca-Palmitat (Salkowski) 928.
Gallenfarbstoffe, Umsatz (Hooper, Whipple) 1044; (Hooper, Hooper) 1044.
Gallerten, s.: *Kolloide.*
Gallium, Darst., aus Zinkerz (Hillebrand, Scherrer) 249.
Gallocyaninfarbstoffe, s.: *Farbstoffe.*
Galloyldiacetonglucose, u. Triacetylverb. (Fischer, Bergmann) 134.
Galloylglucose (Fischer, Bergmann) 132.
Galloylmonoacetonglucose (Fischer, Bergmann) 134.
Gallussäure, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Glucose (Fischer, Bergmann) 132. — u. Formaldehyd, u. H_2SO_4 (Sieburg) 200. — Derivv. (Bleuler, Perkin) 568.
Ganomalit (Zengén) 1063.
Gas, s. a.: *Gasolin.*
Gasanalyse, App. (Krone) 295; zur Messung großer Gasmengen (Moser) 365. — Reagenzien (Anderson) 198; (Anderson, Biederman) 199. — CuO, u. Best. v. H u. CO (Burrell, Oberfell) 238. — Mikroanalyse (Guye, Germann) 596.
Gasdichte, u. Form des Behälters (Noyes, Johnson) 540.
Gase, Reinig., durch elektr. Aufladung u. Niederschlagung der Teilchen (Krause)

859*; auf elektrostatischem Wege(Kraus) 206*. — Entfern., aus Flüss. (Meihof) 966*. — aus Kühlern entweichende, Niederschlagen (Fahl) 780*. — Ausdehnungskoeff. (Leduc) 973. — innere Reibung (Weinstein) 632. 713. — spezif. Wärme, u. Druck (Peczalski) 975. — Dispers. (Reiche) 300. — Emissionsspektr., im Ultrarot (Mandersloot) 49. — Absorpt., in Vakuumröhren (Brodetsky, Hodgson) 369. 868; (Vegard) 868. — Brownsche Bewegung, u. Subelektronen (Targonski) 119; (Schidlow, Targonski) 632. — Ionen u. Elektronen (Franck, Hertz) 867. — Entladung unter hohen Drucken (Rayleigh) 868. — u. lichtelektr. Effekt (Eichler) 632. — ideale, Gleichgew. (Trautz) 296. 711; u. Quantentheorie (Scherrer) 1103. — Verflüssigungstemp., u. Absorptionskoeff. (Imhof) 300. — einatomige, Entropie (Planck) 371. — Lösl. (Hildebrand) 1101. — komprimierte, molekul. elektrostat. Feld (Guye) 972. — flüss., Vakuumgefäß (Mewes) 206*; Aufbewahren; Vakuumkanne (Kowastch) 859*. — chem. Konstanten (Nernst) 536. — Verbrenn., durch disruptive elektr. Entladung (Thornton) 371. — Best., des Mol.-Gew.; App. (Trinkwalter) 363. — seltene, in Schlagwettern u. Steinkohlen (Moureu, Lepape) 1202. — Kampfgase, Erkrankungen (Stumpf) 761.

Gasgemische, u. Schwerkraft (Gouy) 972.

Gasolin, Darst., aus KW-stoffen v. hohem Kp. (Davies) 286. — Kondens., aus Erdgas (Burrel, Frank etc.) 854.

Gasionen (Franck, Hertz) 867.

Gaspipetten, s. *Pipetten.*

Gaylussit, u. Nachw. v. Ca in Pflanzen (Molisch) 601.

Gefäße, s.: *Apparate.*

Gehirn, Galaktoside (Rosenheim) 1171.

Gel, s.: *Kolloide.*

Gelatine (Twele) 293*. — Reinig. (Elektro-Osmose) 361*. 622*. — osmot. Druck (Biltz) 1031. — u. verd. HCl (Procter, Burton) 287. 965; (Procter, Wilson) 401. — u. Harnstoff-N des Blutes (Bang) 99. — Nachw., v. SO_2 (Frerichs) 283. — Acetylzahl (Landsteiner, Prášek) 147. — Schwellen gelatinöser Gewebe (Procter, Burton) 287. 965.

Gelbsucht, u. Pikrinsäure (Lasausse) 156; (Grélot) 234; (Brulé, Javillier etc.) 510.

Gelseminin, Wrkg. (Ikeda) 188.

Gemische, s. a.: *Phasenlehre, Flüssigkeitsgemische.*

Gemüse, Dörrgemüse (Baier) 508; Verwert. etc. (Serger) 940. — Blattgemüse, Wirsingkohl, Kopfsalat etc., Zus. (Rubner) 938.

Generatorgas, s.: *Kohlengas.*

Gentiobiose, opt. Aktivität (Hudson) 1000.

Gentisin, Mikrochem. (Tunmann) 65.

Gerberei (Fahrion) 704; (Lauffmann) 857; (Pooth) 857. — Schwellen gelatinöser Gewebe (Procter, Burton) 287. — Chrombrühe, Best., der Basicität (Appelius, Schmidt) 109.

Gerbsäure, u. Humussäuren (Moeller) 856. — s. a.: *Tannin.*

Gerbstoffanalyse, u. Humussäuren (Moeller) 856. — Best., refraktometr., u. Lignin-extrakte (Kubelka) 352.

Gerbstoffe, Zus., Kolloidchemie (Moeller) 704. — u. Kondensationsprodd. des Naphthalins (Badische) 207*. — pflanzl. (Lauffmann) 437; Braun- u. Schwarzfärbung (Wieler) 965*. — Bewert., Nachw., biol. (Robert) 351. — Nachw., in Pflanzen, u. Anthocyane (Gertz) 1070. — Gerbstoffextrakte, aus Celluloseablaugen (Kubelka) 1091.

Gerinnung, s. a.: *Blut.*

Gersten 1916 (Fries) 1084. — Vork., v. Maltose (Daish) 1169. — Extraktbest. (Kutscha) 774; (Heintz) 774. 958. — s. a.: *Bier, Bierbrauerei, Malz.*

Geschwüre, durch Petroleum erzeugte (Lasausse) 243; (Hollande) 1059.

Gespinstfasern, Fluorgehalt (v. Fellenberg) 426. — Fixieren v. Eisenbeizen (Schmid) 1092*.

Gesteine, Metamorphose (Niggli) 423. — Auslaugen (de Florin) 361*. — grüne, der Insel Giglio (Millosevich) 422. — des Archipels der Comoren (Lacroix) 953. — Kohlengesteine etc. (Winter) 841. — Tuffsteine, vulkan., v. Meycauayan, Puzzolaneigenschaften (King) 951. — Eruptivgesteine (Lacroix) 952. — eruptive Silicate, u. Wasserdampf (Brun) 953. — vulkan., v. Madagaskar (Lacroix) 1188. — Grauwacke, Arkose, Ton (Salomon) 1065. — s. a.: *Erze, Mineralien.*

Gestelle, s. a.: *Stative.*

Getränke, s. a.: *Spirituosen.*

Getreide, Legen (Rivera) 106. — dumpfiges, Verbesserung (Heinrich) 517. — Keimkraft, u. Formaldehyd (Droste) 685. — Pentosen u. Zellhüllen (Rubner) 825. — Bewert. (Voigt) 430. — Wasserbest. (Sachnowski) 346. 842.

Getreideheil (Heinrich) 517.

Gewebe, Bleichen (Peckham) 205. — Chromoform als Fixationsmittel (Simons) 425. — Verteil., v. N (Cathcart) 1172. — gelatinöse (Procter, Burton) 401. 965. — Bindegewebe, Färbung, mit

Carmin u. Azocarmin (Heidenhain) 424. — s. a.: *Bleicherei, Faserstoffe, Textil . . .*
Gewicht, spezifisches, s.: *Dichte.*
Gichtgase, Verwend.; Verbundgas (Zimmermann) 436.
Gifte, u. Zellkerne (Loew) 183. — v. Crotalus adamanteus (Camus, Césari etc.) 152. — s. a.: *Senso, Toxine, Vergiftungen etc.*
Gingergrasöl (Schimmel) 1015.
Gips, s.: *Calciumsulfat.*
Girna (Mannich) 344.
Gitalin, Resorbierbarkeit (Straub) 408.
Glas, mit geringem Ausdehnungskoeff. (Sullivan) 356. — Glasätzungen, Ätzdeckungen (Union-Werke, Metallplakate- u. Blechemballagen-Fabrik) 44*. — weißes (Macbeth) 1097*. — Gegenstände (Hirsch) 293*. — Tafelglas, Darst., in Amerika (Scholes) 356. — Krystallglas, Entglasung (Le Chatelier) 434. — Sondergläser (Granger) 525. — Verblendplatten (Vereinigte Zwieseler, Pirnaer Farbenglaswerke) 534*. — s. a.: *Flaschen, Quarzglas.*
Glaserkitt (Chem. Fabrik Brugg, Eschmann) 209*.
Gleichgewichte, in-, mono- u. divariante (Schreinemakers) 444. — schwimmende (Richards, Harris) 628. — Gasgleichgewichte (Trautz) 296. 711. — in Systemen aus Wasser, einem Phenol u. einer Base (Meurs) 128. — s. a.: *Phasenlehre.*
Glimmer, X-Strahlenspektr. (Cermak) 866.
Globulin, aus Pflanzen (Reeves) 1167.
Gluc . . ., s. a.: *Glyk . . .*
Glucoheptose, Hexaacetate (Hudson, Yanovsky) 1001.
Glucolyse, s. a.: *Blut, Blutzucker.*
Gluconsäure, u. Nitrophenylhydrazin (Dakin) 1120. — u. Pentaacetylverb. etc. (Volpert) 895.
Glucosamin, aus Boletus edulis (Ross) 1001.
Glucose, Bldg., aus Stärke, u. Amylasen (Sherman, Punnet) 1124. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — Oxydation durch $KMnO_4$ (Doroschewski, Pawlow) 217. — u. H_2S (Schneider) 560. — u. Chromsäure (Chem. Fabr. Weilerter Meer) 207*. — u. Blut (Lombroso) 561. 727. — Vergär. (Bokorny) 410. — Verfütterung (Carlson, Hektoen etc.) 838. — Ausnutzung (Bergmark) 336. — Verh., gegen Zuckerreagenzien (Kolthoff) 694. — Nachw., in gesüßten Bieren (Schönfeld, Krumhaar) 612. — Galloylderivate (Fischer, Bergmann) 132. — s. a.: *Blutzucker, Glucosurie, Harnzucker, Zuckerarten.*
Glucoseäthylmercaptol, u. $HgCl_2$ (Schneider, Sepp) 735.
Glucosephosphorsäure, u. Leukocyten (Levene, Meyer) 152.
Glucoside, Bldg., in Pflanzen (Ciamician, Ravenna) 20. — u. Glykoside (Schneider, Sepp) 735. — im Efeu (van der Haar) 911. — durch Emulsin hydrolysierbare, Nachw., in Pflanzen (Bourquelot, Fichtenholz) 743. — der Digitalissamen (Kiliani) 390.
Glucosomethylpentosurie, s.: *Glucosurie.*
Glucosurie, Ausscheid., v. Kreatin (Tsuji) 1179. — Glucosomethylpentosurie (Zlataroff) 941. — s. a.: *Diabetes.*
Glucuronsäure, Bldg., nach Injekt. v. Arsenobenzoesäure (Sieburg) 190.
Glutaconsäure (Verkade) 559. 560.
Glutaminsäure, Lösl., u. Neutralsalze (Pfeiffer) 1121. — im Polypeptid aus Sericin (Harries, Stanford) 994. — u. Bldg. v. Harnstoff in der Leber (Löffler) 583.
Gluten, Farbenreaktt. (Rakusin, Braudo etc.) 428.
Glutin, opt. Aktivität u. Adsorpt. (Rakusin, Braudo) 230. — Farbenreaktt. (Rakusin, Braudo etc.) 428.
Glutose Vork. in der Rohrzuckermelasse (Pellet) 1123.
Glycerin (Norris Watt etc.) 557. — Ersatz (Albu) 73; (Bickel) 73; (Saalfeld) 159; (Lewinsohn) 159. 514; (Langer) 419; (Stephan) 514; (Cantzler, Splittgerber) 684; (Dinkler Schaumann) 684; (Löffl) 703; (Bachem) 1062. — u. $KMnO_4$ (Doroschewski, Pawlow) 217. — u. Königswasser (Datta Chatterjee) 1134. — Glycerinwasser, Eindampfen (Keutgen) 613. — Nachw., u. Best. (François, Boismenu) 772; mit Rosanilindisulfit, u. Charakterisier. der Fette (François) 76. — Best., in Fetten (Bull) 696; mikroanalyt., im Wein (Ripper, Wohack) 696.
Glycerinchlorhydrin, u. Na_3PO_4 (Bailly) 5.
Glycerinphosphorsäure, Konstit. (Bailly) 726. — Prüf. (François, Boismenu) 772. — Ester, Best. (Grimbert, Bailly) 772.
Glycerit (Alther) 345.
Glycerophosphorsäure, s.: *Glycerinphosphorsäure.*
Glyceryltrinitrat, s.: *Nitroglycerin.*
Glycin, Bldg. (Johnson, Bates) 816; im Tierkörper (Haas) 584. — Vork., im Polypeptid aus Sericin (Harries, Stanford) 994. — Ionisationskonstante (Adams) 1103. — Lösl., u. Neutralsalze (Pfeiffer, Würgler) 1121. — u. Isäthionsäure (Salkowski) 790. — u. Na-Toluolsulfochloramid (Dakin) 1142. — u. Sulfochloramide (Dakin, Cohen etc.) 1048. — Hydrolyse, enzymat. (Dernby) 1121. — u. Bldg. v. Harnstoff in der

Leber (Löffler) 583. — u. Bldg. v. Zucker bei Diabetes (Cremer, Seuffert) 1045. — u. Aminosäuregehalt des Blutes (Bang) 99. — u. N-Ernährung der Hefe (Bokorny) 273. — u. durch NiO inaktivierte Urease (Jacoby) 833. — Trenn., v. anorg. Verbb. (Weinberg) 1095*. — Ester (Johnson, Hemingwey) 1003. — Amid, Halogenderivate (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr.) 207*.
Glycylglycin, Hydrolyse, enzymat. (Dernby) 1121.
Glycyltyrosin, u. Diazomethan; Methylester (Geake, Nierenstein) 253.
Glycyrrhizin, Best., in der Süßholzwurzel (Linz) 202.
Glykocholsäure, Ag-Salz, Eiweißverbb. (Farbwerke) 81*.
Glykocyamylglycin (Clementi) 1000.
Glykocyamylglycylglycin (Clementi) 646.
Glykogen, Bldg. v. Zucker, u. Atropin, u. Pilocarpin (Mc Guigan) 750.
Glykokoll, s.: *Glycin.*
Glykol, s.: *Äthylenglykol.*
Glykolaldehyd, Bldg. (Paal) 649. — u. Bldg. v. Zucker bei Diabetes (Cremer, Seuffert) 1045. — Verh. gegen Luffsche u. Fehlingsche Lsg. etc. (Milius, Schoorl) 896.
Glykolid, Bldg., aus Chloressigsäure (v. Euler) 313.
Glykolsäure, Bldg. (Paal) 649. — NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1140. — Chromosalz (Traube, Goodson) 550.
Glykolylnitrophenylhydrazid (Dakin) 1120.
Glykomercaptale, u. $AgNO_3$, u. $HgCl_2$ (Schneider, Sepp) 735.
Glykonsäure, Lacton, Tetraacetylverb. (Paal) 651.
Glykopon (Stephan) 514.
Glykoside, u. Glucoside (Schneider, Sepp) 735.
Glyoxal, Verh. gegen Zuckerreagenzien (Milius, Schoorl) 896. — Derivv., aus Oxysäuren u. Nitrophenylhydrazin (Dakin) 1119.
Glyoxalinacetaldehyd (Dakin) 1142.
Glyoxalincarbonsäure, Derivv. (Pyman) 265.
Glyoxalinformaldehyd, Derivv. (Pyman) 265.
Glyoxalinmethylglyoxalinmethylalkohol (Pyman) 267.
Glyoxylsäure, Darst., aus Oxalsäure (Royal Baking Powder Company) 245*.
Gneis (Lacroix) 1187.
Gold, Spektr. (Siegbahn) 213. — X-Strahlenspektr. (de Broglie) 724. — Gitter (Vegard) 768. — u. H_2O_2-haltige Säuren (Salkowski) 374. — kolloidales (Groll) 460; u. Farbstoffe (Traube, Takayasu) 991; Koagulat. durch Leichtmetalle, Eiweiß etc. (Zsigmondy) 991; Leinsamenschleim als Schutzkolloid (Gutbier, Huber etc.) 367; Flohsamenschleim als Reduktionsmittel (Gutbier, Huber) 865. — Sol, Gehalt (Dießelhorst, Freundlich) 45. — Hydrosole (Westgren) 298. — Best., jodometr. (Vanino, Hartwagner) 602.
Goldlegierungen, mit Mn (Hahn, Kyropoulos) 375.
Goldschwefel, s.: *Antimonpentasulfid.*
Gonokokken, s.: *Bakterien.*
Gossypetin (Perkin) 148.
Gossypitrin, Vork., in Baumwollblüten (Perkin) 148.
Gossypitron (Perkin) 148.
Gox (Messner) 683.
Grains cartiers (van Scherpenberg) 663.
Granat (Manasse) 160. — Vork. (Grubemann) 688.
Granit, Ersatz f. Bodenbelag (de Vogel, v. Calcar) 1092*.
Granugenol (Reiss) 73; (Schlenzka) 758. — u. Hautkrankh. (Heusner) 947.
Granules (François, Lasausse) 775.
Graphit, Bldg., beim Temperprozeß (Stotz) 284. — u. X-Strahlen (Debye, Scherrer) 542. — Reinig.; Entfern. v. S u. Fe (Donath) 546. — kolloidaler (Karplus) 206*. — Sol, Gestalt (Dießelhorst, Freundlich) 45.
Graphitsäure (Balbiano) 562.
Grauwacke, s.: *Gesteine.*
Greenheartholz (Oesterle) 822.
Grubenlampen (Hardwick, O'Shea) 1203.
Grünerde, Adsorpt. v. Brillantgrün (Kühn) 866.
Guajacacetharzsäure (Cohn) 1151.
Guajacacetsäure, u. CH_2O (Cohn) 1151.
Guajacol, u. CH_2O u. Hexamethylentetramin (Cohn) 1151.
Guanidin, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — im Hühnerembryo (Burns) 1172. — Giftigkeit (Garino) 1047. — Chlorat (Datta, Chondhury) 566. — Subphosphat (Müller) 787. — Paramolybdänat, Parawolframat (Rosenheim) 988.
Guanidodiglycylglycin, s.: *Glykocyamylglycylglycin.*
Gummi, Weichgummi, u. Vulkanis. (Gottlob) 1085. — Best., im offizinellen Gummisirup (Luce) 607; im Filterschmutz (v. d. Linden) 698. — Ersatz; Sterilin (Pinkuss) 513. — s. a.: *Kautschuk.*
Gummihandschuhe, zum Arbeiten in Ggw. v. X-Strahlen (Guinochet) 25.
Guttapercha (Hillen) 615; (Sackheim) 1201.
Gynocardöl (Rakusin, Flier) 331.
Gynocardsäure (Rakusin, Flier) 331.

Haare, Lichtbrechung (Herzog) 529. — Entfern., u. Kalk (Wood, Law) 358. — Nachw., v. As (Meillère) 597. — Färben, s.: *Färberei.*
Häm . . ., s. a.: *Blut . . .*
Hämagglutinine, in getrockneten Pilzen (Galli-Valerio, Bornand) 774.
Hämatin (Dhéré, Vegezzi) 575. — Gehalt, im Blut, u. Vergiftungen (Schumm) 941; u. Chloratvergiftungen (Feigl) 186.
Hämochromogen (Dhéré, Vegezzi) 575. 911.
Hämoglobin, Unterss. v. Willstätter (Franck) 1153. — O-Sättigung, u. H-Ionenkonz. (Rona, Ylppö) 815. — Funktion, bei Wirbellosen (Leitch) 829. — Ausscheid.; Hämoglobinämie, Hämaturie etc. (Feigl) 583.
Hämolyse, u. Ra-Strahlen (Hausmann) 1038. — durch Metallpulver (Fedeli) 1038. — Komplemente, Konglutination (Leschly) 333. 745. 926. 927. — s. a.: *Serum, Toxine.*
Hämolysin, in getrockneten Pilzen (Galli-Valerio, Bornand) 774.
Hämostaticum Fischl (Messner) 684.
Halleffekt (Livens) 867; (Chapman) 867.
Halochromie (Kauffmann) 444.
Halogen, arom. gebundenes, Ersatz durch die Aminogruppe, u. Ni (Wibaut) 380. — s. a.: *Elementaranalyse.*
Halogen . . ., s. a.: *Brom . . ., Chlor . . ., Fluor . . ., Jod . . .*
Halogenisierung (Datta, Chondhury) 565. 1133. 1134.
Halogenwasserstoffe, Zers., u. Licht (Cohen, Stuckardt) 453. 979.
Handschuhe, Ersatz (v. Herff, Hüssy) 417.
Hanf, Ersatz (Fibern-Manufaktur-Akt.-Ges.) 38*.
Harn, Verwert. (Garrigou) 420. — Vork., v. Lävulose (Justin-Mueller) 748; v. Porphyrin (Fischer) 1159. 1160. — Oberflächenspann.; klin. Bedeutung (Posner) 608. — indigobildende Stoffe, Darst. v. indoxylschwefelsaurem Kalium; Indigurie (Hoppe-Seyler) 930. 1183. — Zerstör. der organ. Substanz mit H_2O_2; Best., des Neutral-S (Salkowski) 958. — u. N-Ernährung der Hefe (Bokorny) 273. — Ausscheid., u. Blutkonz. (Priestley) 667; v. NH_3 (Liotta) 1045; der Pikrinsäure (Murat, Durand) 22. — lävulose- u. eiweißhaltiger (Mallat, Géraud) 745. — Acidose; Best., v. Aceton (Lang) 1180. — Albuminurie (Godfrin) 105. — Urobilinurie, bei Typhus (Hildebrandt) 72. — Unterss. (Kolthoff) 432; im Felde (Zucker) 1197. — Urologie, u. Perkaglycerin (Posner) 106. — Färbung, durch Cryogenin (Gallois, Mouchel) 605. — Diazo- u. Urochromogenreakt. (Zucker, Ruge) 352; u. Milzschwellung (Stalling) 157. — Methylengrünreakt. (Boit) 1195. — Nachw., v. Aceton (Sammet) 33; v. Pikrinsäure (Castets) 32; (Grimbert) 33; (Barthe, Frédoux) 605; (Ydrac) 522; (Freymuth) 697; (Kohn-Abrest) 848; v. Eiweiß (Edelmann) 524; (Eicke) 697; v. Typhusbacillen (Doctor) 698. — Blutprobe (Knack) 77. — Best., v. Cl, nach Volhard (Heiduschka) 347; v. NH_3 (Schenitzky) 843; v. N, u. Zucker (Justin-Mueller) 771; der Sulfate u. des Gesamt-S, u. Benzidin (Drummond) 1190; der Zucker (Frerichs, Mannheim) 162; v. Harnstoff (White, Williams) 77; v. Harnstoff, mit Urease (Wester) 581; v. Indoxyl (Justin-Mueller) 242; v. Eiweiß (Dhommée) 112. 524; des Koferments, das Nitrate zu Nitriten reduziert (Bach) 34. — Harnleiter, Pharmakol. (Macht) 233. 505. — der Pferde, Schleimsubstanz (Sahlstedt) 185. — s. a.: *Harnzucker, Proteinurie, Stoffwechsel etc.*
Harnsäure, Gruppe, Arbeiten von v. Baeyer (Dieckmann) 86. — Bldg., u. Alkoholgenuß (Krieger) 1047. — Synthese, u Gewebsextrakte (Spiers) 1045. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Diazoessigester (Calcagni) 646. — Nachw., im Speichel (v. Noorden, Fischer) 828. — Zn-Salz, u. Best. (Morris) 1075.
Harnstoff, Bldg., im Organismus, u. Aminosäuren (Lo Monaco) 22; in der isolierten Leber (Löffler) 583. — Hydrotropie (Neuberg) 971. — alkoh. Lsgg., Viscos. (Tower) 556. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Harnsäuresynthese (Spiers) 1045. — Ausscheidungsgeschwind. (Addis, Watanabe) 748. — Verteil. im Blut etc. (Karr, Lewis) 1037. — u. Blut (Momose) 1175. — harnstoffspaltende Bakterien, u. Gifte (Jacoby) 833. — Best., u. Urease (Wester) 581. 744; im Harn (White, Williams) 77. — Verb., mit H_2O_2 (Farbenfabriken) 289*. 861*; (Stoltzenberg) 452. — s. a.: *Ureasen.*
Harnzucker, Gehalt, des Pferdes, u. Zuckerfütterung (Waentig) 929. — u. Best. v. N im Harn (Justin-Mueller) 771. — Nachw., u. Methylenblau (Liebers) 958. — Best. (Frerichs, Mannheim) 162; colorimetr. (Neubauer) 848. 1078. — s. a.: *Glucosurie.*
Harze, Klassifikation; Dammarharz, Kauricopal, Mastix, Kautschukharz, Kolophonium etc., u. Ozonide (Harries, Paulsen) 995. — Verarbeitung (Keutgen) 479. — aus Baumstümpfen (Oehm) 1098*. — deutsche (Stadler) 613. — aus Polen (Schelenz) 704. — Lsgg.,

kolloide (Aktiebolaget Kolloid) 1093*. — Unters., v. Gemischen; Nachw. v. Schellack u. Akkaroid, Kolophonium etc. (Wolff) 1078. — Best. (Boughton) 605. — Phenolaldehydharze (Berend) 1201. — Phenol-Formaldehydharze, u. Chloressigsäure (Cohn) 1150. — flüss. schwed. (Lorentz) 614. — Balsamharz (Wislicenus) 613. — Cumaronharz, in der Lackfabrikat. (Krumbhaar) 777; aus Solventnaphtha (Meyer) 707*. — Schellack, Verh. der alkoh. Lsg. gegen Wasser etc. (Wolff) 906. — welche den Inkas zum Einbalsamieren der Toten gedient haben (Reutter) 80. 357. — Nitroprodd.; Klärmittel daraus (Bauer) 113*. — s. a.: *Kolophonium, Styrax.*

Harzsäuren, aus Phenoxacetsäuren u. CH_2O, bzw. aus Chloressigsäure u. Phenol-Formaldehydharzen (Cohn) 1149.

Haselnuß, Kerne, Zus. (Rubner) 939; u. Schalen, Verdaulichkeit (Rubner) 940.

Hausschwamm, s.: *Pilze.*

Haut, Enthaarung, mit Kalk (Wood, Law) 358. — Aufnahme, v. Metallen (Vogt, Burckhardt) 1046. — Krankh., u. Optochin (Spiethoff) 158. — Unters., Mikro- u. Ultrastruktur (Moeller) 855.

Hederin (van der Haar) 911.

Hederose (van der Haar) 911.

Hefen, Vork. im Mageninhalt (Honigmann) 587. — Bldg., v. Fett (Bokorny) 409. 585. 586. 1032. — Abbau v. sek. u. tert. Aminen (Ehrlich) 411. — u. Darst. von Kohlenhydratphosphorsäureestern (Aktiebolaget Astra Apotekarners Kemiska Fabriker) 617*. — Bldg., v. Eiweiß; C-Quellen (Bokorny) 153. — gegenseitige Beeinflussung verschiedener Hefen (Euler) 411. — N-Quellen (Bokorny) 273. 751. — Züchtung, in NH_4-haltigen Zuckerlsgg. (Kossowicz) 838. — agglutinogene Substanz (Lichtenstein) 824. — Enzyme, Empfindlichkeit; Gehalt an Emulsin u. Myrosin (Bokorny) 586. — Vergär. verschiedener Zuckerarten; N-Quellen, Wrkg. v. Giften etc. (Bokorny) 410. 585. 586. — u. Rohrzuckerzusatz zur Würze (Zikes) 1050. — Verwend. zur Herst. v. Brot (Jalowetz) 588. — als Triebmittel f. Küchen (Spreckels, Beythien) 522. — Trockenhefe, Reduktasegehalt (Harden, Norris) 1040. — Nährhefe (Fendler, Borinski) 150; Resorbierbarkeit (Rubner) 30. — Abfallhefe, Trocknung (Methner) 525. — des Ananasweines (Fouqué) 154. — Rumhefen (Kayser) 273. — pathogene; Saccharomyces Le Monnieri (Sartory, Lasseur) 585. — Phycomyces, u. Zuckerarten (Lindner) 1050. — s. a.: *Biozym, Gärung, Pilze.*

Heidelbeeren, Zus. (Harris, Thrams) 117 —Farbstoffe (Willstätter, Zollinger) 115

Heilmittel, s.: *Arzneimittel.*

Heizung, u. der Krieg (Schäfer) 1203. — mit überhitztem Wasser (Winkelman 433. s. a.: *Calor. . . ., Kohlen.*

Helium, Spektr. (Stark) 2. 874. (Merto 49; (Paschen) 872; — u. H; Atomge (Harkins, Wilson) 211. — H-He-Stru tur der Atome, u. System der Elemen (Harkins) 536.

Hemiindigotin, des Harns (Justin-Muelle 242.

Heptaacetylmethylcellosid (Hudson, Sayr 1123.

Heptaacetylmethylmaltosid (Hudson, Sayre) 1123.

Heptamethylenbisiminoisobuttersäure, Cu-Salze (Schlesinger) 314.

Heptamethylenbisiminophenylessigsäure, u. Cu-Salz (Schlesinger) 314.

Heptamethylenbisiminosäuren, u. Cu-Salz (Schlesinger) 314.

Heptylalkohol (Harries, Oppenheim) 99 — u. Aldehydalkoholate (Willcox, Br nel) 1114.

Heroin, Empfänglichkeit, veränderte (Myers) 831.

Herz, u. Alkohol (Fischer) 503. — Kohlenhydrate (Cosentino) 591. — Campher (Leone) 503. — u. Äthe narkose (Schram, van Leeuwen etc.) 67 — u. Serum (Leyton, Leyton etc.) 66 — Tonus, u. Strophanthus (Tait, Pringl 749. — isoliertes, Milchsäurestoffwechs (Tsuji) 668. — Herzgewebe, der Kanin chen, Wachstum im Glase (Lake) 82

Hesperonal 418. 684.

Heterokodein, u. Chlormethylat (Mannich 821.

Heuschrecken (Sergent) 341; (Béguet) 34

Hexaamino . . ., s. a.: *Examino . . .*

Hexaanilinoxanthon (Dhar) 1163.

Hexabenzoatotrichromisalze, s.: *Chrom.*

Hexabromdiphenylsulfit (Richter) 1008.

Hexabromopalladeate, s.: *Palladium.*

Hexabromxanthon (Dhar) 1163.

Hexachlordiphenylsulfit (Richter) 1008.

Hexachlorpalladeate, s.: *Palladium.*

Hexahydroaminobenzoesäure (Houben, Pfau) 1014.

Hexahydroanthranilsäure (Houben, Pfau 1014.

Hexahydrocinchonidin (Skita, Brunner 495. 496.

Hexahydrocinchonin (Skita, Brunner) 495 496.

Hexahydrocumol (de Montmollin) 644.

Hexahydrocymol (de Montmollin) 644.

Hexahydronaphthalin, Verdampfungswärme (Albertosi) 543.
Hexahydrosalicylsäure (Houben, Pfau) 1014.
Hexahydroxylol (de Montmollin) 644.
Hexamethylbenzol, Chinhydron, mit Chloranil u. Dichlorchinon (Lifschitz) 900.
Hexamethylentetramin, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Syphilis (Sachs) 592; — Nachw. (Carles) 111. — Best., colorimetr. (Collins, Hanzlik) 1075. — Verb., mit $HClO_4$ (Riedel) 40*; mit Molybdylformiat (Barbieri) 724.
Hexamethyltriaminotriphenylmethan, u. Nachw. v. Cl in Trinkwasser (Le Roy) 955.
Hexaminoarsenobenzol (Messner) 683. — Verb., mit Diaminodioxyarsenobenzol (Farbwerke) 246*; (Karrer) 382.
Hexamolybdänate, s.: *Polymolybdänate.*
Hexan, Interferenz (Debye, Scherrer) 1105. — u. Bzl. (Hildebrand) 1101.
Hexaoxybenzophenon (Bleuler, Perkin) 570.
Hexavanadinate, s.: *Polyvanadinate.*
Hexosen, u. Biergär. (Schönfeld, Krumhaar) 434. — s. a.: *Zuckerarten.*
Hexylalkohol, u. Aldehydalkoholate (Willcox, Brunel) 1114.
Hippurarsinsäure, Bldg., nach Injekt. v. Arsenobenzoesäure (Sieburg) 190.
Hirschhornsalz, s.: *Ammoniumcarbonat.*
Histamin, Wrkg., u. Emetin (Pick, Wasicky) 832. — s. a.: *Imidazolyläthylamin.*
Histidin, Vork., im Secale cornutum (Fränkel, Rainer) 65. — aus Caltha palustris (Poulsson) 826. — u. Na-Toluolsulfochloramid (Dakin) 1142. — u. Benzoylverb. (Pyman) 265. — Diazoreakt. (Totani) 1014.
Hochofen, Vorgänge (Mathesius) 610. — Wärmehaushalt (Osann) 284. — Hochofengase, Nebenprodd. (Hamilton) 961.
Holmium (Eder) 456. — Trenn., v. Dysprosium, Yttrium, Erbium, Terbium, Neodym (James, Willand) 985.
Holopon (Schlomer) 592.
Holz, u. Darst. v. Spiritus (Cohn) 285. — Färbungen hervorrufende Bestandteile; Vork. eines nach Vanillin riechenden Öles; Reakt. mit Phloroglucin-HCl etc. (Wichelhaus, Lange) 744. — Konservier. (Schröder) 1098*; Verwend. v. NH_4-Salzen (Moll) 1088. — Bleichen, mit H_2O_2 u. Wasserglaslsg. (Frank-Philipson) 118*. — Verleimung, Verwend. v. Formaldehyd (Grünewald) 361*. — Abfälle, Verwert. (Little) 164.
Holzgeist, s.: *Methylalkohol.*
Holzöl, Dest. (Fahrion) 37. — Reinheitsgrad, u. opt. Dispersion (Ware) 202. — u. Holzölsäuren, Best.; Refrakt., u. Polymeris. (Wolff) 1079.
Holzpülpe (Smith) 529.
Holzstoff, f. Wand- u. Bodenbelag etc. (Braun) 1092*.
Homoanisaldehyd (Harries, Adam) 13.
Homobrenzcatechin (Majima, Okazaki) 177.
Homocholinchlorid (v. Braun) 6.
Homocincholoipon, Benzoylverb. (Kaufmann, Rothlin etc.) 1164.
Homonataloin, Acetylverbb. (Léger) 92.
Homopiperonal (Harries, Adam) 13.
Homopiperonylaldehyd (Harries, Adam) 12.
Homovanillinmethyläther (Harries, Adam) 13.
Homoveratrol (Mosimann, Tambor) 901.
Honig, Unters. (Beythien, Hempel) 677; biolog. (Gadamer) 845. — künstl., Verwend. v. Citronensäure (Paul) 195.
Hopfen, des Jahres 1915 (Windisch) 941. — Kalidüngung (Ancker) 765. — Unters. (Schmidt) 663. 742; (Schmidt, Larsen) 743. — s. a.: *Bierbrauerei.*
Hordenin, u. Titansäure (Denigès) 959. — u. Blutdruck (Baehr, Pick) 831. — u. Mikroorganismen, Darst., aus Malzkeimen (Ehrlich) 411.
Hornblende (Boeke) 687.
Hübnerit (Hess, Schaller) 689.
Humus, u. Mineralböden; Ionenaustausch (Kappen) 763.
Humussäure, in Gerbstoffpflanzen (Moeller) 856.
Humussubstanzen, Bldg., aus Zuckern u. Polypeptiden (Maillard) 1000.
Hyazinthgranat, s.: *Granat.*
Hydantoine, Polypeptidhydantoine (Johnson) 815; (Johnson, Bates) 816. — als Hypnotica (Piotrowski) 1182.
Hydracrylaldehyd, Verh. gegen Zuckerreagenzien (Milius, Schoorl) 896.
Hydrarsyl 418.
Hydrastin, Best., in Rhizoma hydrastis (de Waal) 432.
Hydrastinin, u. H_2SO_4 (Sieburg) 200.
Hydrazifluorendicarbonsäure, Ester (Staudinger, Gaule) 889.
Hydrazin, u. HNO_2; Bldg. v. N_3H (Sommer, Pincas) 49; (Sommer) 786. — u. Dibenzalaceton (Kishner) 318.
Hydrazinodiessigsäure (Bailey, Mikeska) 1142.
Hydrazinopropionsäure (Bailey, Mikeska) 1144.
Hydrazoanthrachinon (Gattermann, Ebert) 910.
Hydrazomethan, Dinatriumverb. (Schlenk) 115*.
Hydrazopropionsäure (Bailey, Mikeska) 1144.
Hydrierung, s.: *Reduktion.*
Hydrinsäure, Wrkg. (Lehmann) 1179.
Hydrobixin (v. Hasselt) 390. 391.

Hydrocarboxygraphit (Balbiano) 562.
Hydrochinin, u. Rotlaufbacillen (Loeser) 751.
Hydrochinon, Bldg., aus Phenol (Fichter, Brunner) 900. — u. Anthrachinon; Chinhydron (Lifschitz) 900. — u. Pflanzen (Ciamician, Ravenna) 21. — Verb., mit Methylpyridon (Fischer, Chur) 739. — Acetatbenzoat (Richter) 224.
Hydrochloride, Definit. (Ismailski) 252.
Hydrocumarsäure, Anhydride, Esteranhydrid (Knake, Salkowski) 797; (v. Auwers, Hilliger) 1151. — s. a.: *Phloretinsäure.*
Hydronorbixin (v. Hasselt) 391.
Hydroperoxyd, s.: *Wasserstoffperoxyd.*
Hydrotropie (Neuberg) 970. 971.
Hydroxyde, der Metalle, Fällung, fraktionierte (Wells) 840.
Hydroxylamin, freies, Darst., aus dem Sulfat; absol. alkoh. Lsg. (Baudisch) 83. — Redukt., durch alkal. $CrCl_2$ (Traube, Passarge) 551.
Hydroxylionen, Giftigkeit für Protoplasma (Kříženecky) 152.
Hydrozimtsäure (Traube, Passarge) 551.
Hyoscyamin, Dissoz.-Konstante (v. Weisse, Meyer-Lévy) 1030.
Hyoscyamus (Miller) 498.
Hyperkreatinämie, s.: *Kreatinin.*
Hypochlorite, u. Sterilis. v. Wasser (Vallery) 36; (Grosheintz) 36. — u. Eiter (Lumière) 27.
Hypogäasäure, u. $KMnO_4$, u. Carosches Reagens (Simowski) 377.
Hypophyse, wirksames Prinzip (Führer) 831. — u. Wachstum v. weißen Mäusen (Robertson) 931. — Präpp., u. Diabetes (Rosenfeld) 28. — Extrakt, u. Magensaftausscheid. (Pal) 669.
Hypophysin, Wrkg. (Führer) 831.
Hypoxanthin, u. N-Best. in den Extraktivstoffen der Muskeln (Smorodiazew) 21.

Ikaphthisol (Mayr) 336.
Ilvait (Manasse) 160.
Imid . . ., s. a.: *Imin . . .*
Imidazolyläthylamin, u. Anaphylaxie (Massini) 747; (Friedberger) 747. — s. a.: *Histamin.*
Iminodiessigsäure (Franchimont, Dubsky) 377.
Iminodiisobutyronitril (Dubsky, Wensink) 172.
Iminodimethylacetat, s.: *Iminodiessigsäure.*
Iminodioxydiphenylbenzopyran (Ghosh) 95.
Iminodioxyphenylbenzopyran (Ghosh) 94.
Iminodioxyphenylmethylbenzopyran (Ghosh) 94.
Iminodipropionsäure, Derivate, Nitrier. (Dubsky) 63.
Iminoessigpropionsäure (Bailey, Mikeska) 1143.
Iminoketophenylmethylindenopyran (Sastry, Ghosh) 146.
Iminooxydiphenylbenzopyran (Ghosh) 94.
Iminooxyphenylbenzopyran (Ghosh) 94.
Iminooxyphenylmethylbenzopyran (Ghosh) 93.
Iminophenyldimethylbenzopyran (Ghosh) 94.
Iminophenylmethylnaphthapyran (Ghosh) 94.
Iminophenylnaphthapyran (Ghosh) 94. 95.
Iminosäuren, hochmolekulare (Stadnikow) 318.
Iminoverbindungen, aliphat., Nitrier. (Dubsky) 62. 63.
Immunität, Immunisier. durch Na-Nucleinat u. Chaulmoograöl (Busquet) 341. — Vaccineimmunität (Gins) 680. — Hautreaktt. bei Schutzgeimpften (Bürger) 760. — Immunität, nach Recurrensinfektion (Graetz) 156. — Gruber-Widalsche Reakt. (Conradi, Bieling) 1061. — Typhusimmunität (Emmerich, Wagner) 234; (Hamdi) 1061. — gegen B. typhi murium (d'Hérelle) 197. — Immunisier. gegen Rinderpest (Piot-Bey) 196. — bei Schweinepest (Hutyra, Köves) 589; (Pfeiler, Standfuß) 760. — Komplementbindungsverss. mit Kropfwasser (Galli-Valerio, Messerli) 759. — Impfschutz im Gefolge intravasculärer Injekt. v. Lymphe (Camus) 1060.
Immunserum, Paraagglutination (Markoff) 1038. — Ursprung der Antikörper in der Lymphe (Becht, Luckhardt) 1060. — Antidysenterieserum (Rose) 197. — Antihogcoleraserum (Dorset, Henley) 587. — Tollwutimmunserum (Fermi) 593.
Impfstoffe, homogene (Camus) 945.
Impfung, bei Flecktyphus (Nicolle) 589. — s. a.: *Bakterien, Immunität.*
Imprägnierungsmittel, aus Cu u. Holzteer (Bull) 705*. — s. a.: *Anstriche.*
Indanthren (Claasz) 920.
Indazol, Derivate (Noelting, Steimle) 142.
Inden, Struktur (Courtot) 910.
Indican, s. a.: *Indoxylschwefelsäure.*
Indicatoren, Färbung, u. Neutralsalze (Kolthoff) 277. — s. a.: *Maßanalyse.*
Indigo, Chromophor; Auffassung als innere Ammoniumsalze (Claasz) 917. — Darst. Zus. des „seeth water" (Perkin) 268. — Redukt., mit Triäthylphosphin (Kishner) 376. — Isomeres, aus Diazoisatin (Staudinger, Goldstein) 883.
Indigoide, Chromophor (Claasz) 91. — s. a.: *Pseudoindigoide.*
Indigotin, Chromophor (Claasz) 918. — Bldg., im Harn (Justin-Mueller) 242.

Indigurie, s.: *Harn.*
Indigweiß, Bldg. (Kishner) 377.
Indin, u. Isoindigo (Lefèvre) 92.
Indirubin, Bldg., im Harn (Justin-Mueller) 242.
Indogene, u. Indigochromophor (Claasz) 918.
Indol, Bldg., aus Phthalimidozimtsäureamid (Gabriel) 386. — Autoxydat. (Oddo) 577. — u. Aldoxime, u. S. (Baudisch) 183.
Indone (de Fazi) 574.
Indopheninblau, Auffassung als Indigoid (Claasz) 920.
Indophenolsulfosäure, Überführ. in Carbazolfarbstoffe (Cassella) 534*.
Indoxyl, Kupplung, mit Oxybenzolen, o-Chinonen etc., u. Indigochromophor (Claasz) 920. — Best., im Harn (Justin-Mueller) 242.
Indoxyläther (Oddo) 577.
Indoxylschwefelsäure, K-Salz, Darst., aus Harn (Hoppe-Seyler) 930. — Zers., im Harn, u. Bakterien; Indigurie (Hoppe-Seyler) 1183.
Innere Reibung, s.: *Viscosität.*
Inocybe, s.: *Pilze.*
Inosit, Darst., aus Gehirnextrakten (Momose) 1171.
Intrait (Lantier) 155.
Intramin (Messner) 683.
Inulin, Koagulation (Wolff) 148.
Inulo-Koagulase, s.: *Enzyme.*
Invers . . ., s.: *Saccharose, Zucker.*
Invertasen, Absorpt. (Nelson, Griffin) 581.
Invertin, Bldg., u. Injekt. v. Rohrzucker (Folkmar) 585.
Ion . . ., s. a.: *Strahlen, α-Strahlen etc.*
Ionen (Thomson) 1. — anorgan., Beweglichkeit (Lorenz, Posen) 875. 876. — Best., in Lsg., App. (Wyckoff) 967. — s. a.: *Elektr . . ., Ionisation, Gasionen, Photoelektr. . . . etc.*
Ionisation, Konstanten, v. mehrbas. Säuren (Adam) 1103. — s. a.: *Dissoziation etc.*
Ionium. Lebensdauer (Meyer) 458. — Atomgew. (Hönigschmid, Horovitz) 458.
Iridium, Gehalt, v. Pt-Gefäßen, u. Verflüchtigung beim Glühen (Burgess, Waltenberg) 725. — u. Knallgaskatalyse (Hofmann, Ebert) 981.
Iriphan 417.
Isäthionsäure, u. Aminobenzoesäure (Salkowski) 790.
Isäthionylaminobenzoesäure (Salkowski) 790.
Isatan (Lefèvre) 92.
Isatin (Farbwerke) 41*. — Kupplung mit Oxybenzolen etc., u. Indigochromophor (Claasz) 920.
Isatinpiperidinblau, Auffassung als Indigoid (Claasz) 920.
Isatosulfurylindoxyl (Claasz) 492.
Isatyd (Lefèvre) 92; (Heller) 392.
Isoamylalkohol, u. Aldehydalkoholate (Willcox, Brunel) 1114. — Al-Verb. (Farbwerke) 438*.
Isoamylbromid, u. Na (Carleton) 555.
Isoamylcyanessigsäure (Hessler) 792.
Isoamylnitrit, Umwandl. in die Nitroverb. (Neogi, Chowdhuri) 996.
Isoamylnorkodein (v. Braun) 19.
Isoamylnormorphin (v. Braun) 18.
Isobisanthranil (Schaarschmidt) 486.
Isobornylan (Nametkin) 254.
Isobuttersäure, u. katalyt. Redukt. mittels Pt (Böeseken, Bilheimer) 172. — u. Nitrophenylhydrazin (Dakin) 1120.
Isobutylalkohol, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Aldehydalkoholate (Willcox, Brunel) 1114. — u. Nachw. v. CH_4 in Wasser (Winkler) 277.
Isobutylcyanessigsäure (Hessler) 791.
Isobutylglyoxal (Dakin) 1120.
Isobutylnitrit, Umwandl. in die Nitroverb. (Neogi, Chowdhuri) 996.
Isobutylthiolkohlensäure, Iminoäthylester (Knorr) 564.
Isobutyraldehyd, Vork., im Daturaöl (Ssiwolobow) 227. — u. Semicarbazon, u. Nitrophenylhydrazon etc. (Harries, Oppenheim) 992.
Isobutyrolacton (Johansson) 558.
Isocrotonsäure, Reduktion, katalyt. (Böeseken) 125.
Isoctylhydrocuprein, u. Streptokokken (Morgenroth, Tugendreich) 507.
Isocymarigenin, Wrkg. (Straub) 272.
Isodionin (v. Braun) 19.
Isodulcit, osmot. Druck (Berkeley, Hartley) 712.
Isofenchocamphersäure (Nametkin) 254.
Isofenchon (Nametkin) 254.
Isohomobrenzcatechin (Majima, Okazaki) 175.
Isoindigo, u. Indin (Lefèvre) 92.
Isolatoren (Ettinger) 708*. — Grenzpotentiale (Borelius) 447.
Isomerie, dynam., u. das Leben (Redgrove) 747. — Ketoenolisomerie (Dieckmann) 801. 803. — s. a.: *Chromoisomerie etc.*
Isomethylbenzolthiazol (Rassow, Döhle etc.) 394.
Isomethylbenzothiazolsulfosäure (Rassow, Döhle etc.) 396.
Isomethylnitrotoluthiazolsulfosäure (Rassow, Reim) 398.
Isomethyltoluthiazol (Rassow, Reim) 396.
Isomethyltoluthiazolsulfosäure (Rassow, Reim) 396.
Isonaphtholsulfid (Hinsberg) 482.
Isonaphtholsulfon (Hinsberg) 483.

Isonaphtholsulfoniumanhydrid (Hinsberg) 484.
Isonitrosochlormethylhydrindon (v. Braun, Heider) 177.
Isonortropinon (Houben, Pfau) 1014.
Isopelletierin, Sulfat, Wrkg. (Loup) 1030.
Isoperonin (v. Braun) 19.
Isophthalmethylestersäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Isopral (Dieterich) 513.
Isopren, Analyse, Reinig., Reakt. (Ostromysslenski) 307.
Isopropyläthylbarbitursäure (Farbenfabriken) 531*.
Isopropylalkohol, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Aldehydalkoholate (Willcox, Brunel) 1115.
Isopropylamin (Gabriel) 726.
Isopropylbenzol, Kompressibil. (Richards, Shipley) 643.
Isopropylbenzylbarbitursäure (Farbenfabriken) 531*.
Isopropylbenzylcyanessigsäure (Farbenfabriken) 531*.
Isopropylcyclohexenon (Rimini) 905.
Isopropylhydrocuprein, u. Rotlaufbacillen (Loeser) 751.
Isopropylidencyclohexanon (Rimini) 905.
Isopropylmalonsäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1141.
Isopropylnitrit, Umwandl., in die Nitroverb. (Neogi, Chowdhuri) 996.
Isoquercitrin, Vork., in Baumwollblüten (Perkin) 148.
Isosafrol, Polymere (Puxeddu, Scaffidi) 1146.
Isothiocyanate (Johnson, Hemingwey) 1002. 1125.
Isothiocyanessigsäure, Ester (Johnson, Hemingwey) 1002.
Isotope Elemente, s.: *Elemente.*
Isotrehalose, opt. Aktivität (Hudson) 1001.
Isovaleraldehyd, Bldg. (Dakin, Cohen etc.) 1048. — u. Thiosemicarbazon, u. Nitrophenylhydrazon etc. (Harries, Oppenheim) 992.
Isovaleriansäure, u. katalyt. Redukt. mittels Pt (Böeseken, Bilheimer) 172. — Phenylester (Hoeflake) 383.
Isovanillinsäure, Anil (Klemenc) 175.
Itaconsäure, Redukt., katalyt. (Böeseken) 126. — u. Pyridin (Lutz) 216.

Jalapenknollen (Tunmann) 268.
Jod, Gehalt, v. Seegras (v. Itallie, v. d. Zande) 498; in Seetang (Hendrick) 355; in Sylvin u. Carnallit (Winkler) 840. — festes, Darst., elektrolyt. (Pissarshewski, Tjelny) 301; Abscheid., aus Lsgg.; katalyt. Methode (Pissarshewski, Awerkiew) 301. — Spektr. (Silberstein) 870. — X-Strahlenspektr. (de Broglie) 723. — u. Jodstärke, u. Licht (Bordier) 872. — Sublimation, u. Wägung kleiner Mengen (Fouque) 783. — nascierendes, f. Kriegsverband (Diacon, Astruc) 1059. — u. Blut; u. Bzl. (Leone) 98. — u. Schilddrüse (Marine, Rogoff) 834. — Wrkg., therapeut. (Boruttau) 670. — Best., im Meerwasser (Winkler) 275; in organ. Stoffen (Lenz) 770; jodometr., v. Jodidjod (Thiel, Meyer) 279. — Jodtinktur, Verwend. (Rho) 236; u. Erysipel (Gelinsky) 158. — Jodampullen, f. Verbände (Vicario) 167.
Jod ..., s. a.: *Halogen ...*
Jodäthylenthioglykolatocuprasäure (Tiberg) 1119.
Jodbenzolsulfochloramid (Dakin, Cohen etc.) 1048.
Jodbromzahl, s.: *Fette.*
Jodchloroxychinolin, Metallverbb. (Ges. für chem. Ind. Basel) 115*.
Joddiuretal 418.
Jodeisenlecithin, s.: *Lecithin.*
Jodoform, Lsg., in Aceton, u. Wundenbehandl. (Heinen) 1182.
Jodoxybenzol (Datta, Chondhury) 566.
Jodoxymesitylen (Datta, Chondhury) 566.
Jodoxytoluol (Datta, Chondhury) 566.
Jodoxyxylol (Datta, Chondhury) 566.
Jodpropionsäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1140.
Jodpyridin (Tschitschibabin, Rjasanzew) 229.
Jodsäure, Bldg., aus Hypojodit (Skrabal, Hohlbaum) 372. — u. SO_2 (Berceller) 979. — Salze, Best., im Meerwasser (Winkler) 275. — Alkalisalze, Verh., im Organismus (Macciotta) 502. 1046.
Jodstärke, s. a.: *Jod.*
Jodthyreoglobulin, u. Blutkreislauf (Oswald) 669.
Jodtriäthylglycin, Amid (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 208*.
Jodtrimethylglycin, Amid (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 207*.
Jodwasserstoff, monomolekularer, F. u. Kp. (Oddo) 372. — u. Licht (Coehn, Stuckardt) 453. — u. Alkohole (Norris, Watt etc.) 556. — Salze, Best., mit arseniger Säure (Thiel, Meyer) 279; Best., im Meerwasser (Winkler) 275.

K ..., s. a.: *C ...*
Kälte, Schutzmittel (Montuori, Pollitzer) 409. — s. a.: *Fußfrost.*
Käse, Darst., Ersatz für die koagulierenden Fermente (Besana) 102. — Labersatzstoffe (Fascetti) 102. — farbstoffbildende

Bakterien (Dalla Torre) 102. — Unters. (Geiger) 76; (Beythien, Hempel) 676. 677. — Best., v. Fett (Brodrick-Pittard) 1194. — bulgar. (Zlataroff) 414. — Emmenthaler, Bakterien (Rodella) 195.
Kaffee, Bereitung (Lendrich) 757. — Thumverf. (Brauer) 757. — Zus. (Rubner) 939. — Extrakt (Gebhardt) 44*. — Zichorienkaffee (Carles) 757.
Kaffeebohnen (Heinze) 589.
Kaffein, opt. Eigenschaften (Wright) 1071. — Dissoz.-Konstante (v. Weisse, Meyer-Lévy) 1030. — wss. Lsg. (Pinnow) 954. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Diazoessigester (Calcagni) 646.
Kainit (Rózsa) 841.
Kakao (Prescher) 1057. — mikroskop. Präpp., Färbung (Boericke) 282. — Nachw., der Schalen (Beythien, Pannwitz) 111; (Boericke) 161; (Drawe) 242; (Hanausek) 429. — Best., u. Fett (Keller) 429; (Kreis) 429.
Kakaofett (Prescher) 1057. — Ersatz, bei der Herst. v. Stuhlzäpfchen etc.; Verwend. v. Hartfett (Rapp) 1084.
Kakoxen (Koechlin) 1185.
Kali . . ., s. a.: *Kalium . . .*
Kaliabwasser, s.: *Abwasser, Kalium.*
Kalium, Industrie (Hof) 356. — aus Feldspat (Neumann, Draisbach) 775. — in Feldlagergesteinen, Verdrängung durch Düngemittel (André) 107. — aus Holzschliff (Zoller) 165. — Spektr. (Meißner) 634. — Röntgenspektr. (Siegbahn, Stenström) 549. — Schnellbest., App. (Schumann-Kriesel) 535. — Best., als $KClO_4$ (Bennett) 426; in K-Salzen (Schulze) 522; kleiner Mengen (Hamburger) 161. — Endlaugen, u. Darst. v. NH_4Cl (Kaliwerke Großherzog von Sachsen, Hepke) 82*; u. Versalzung der Flüsse (Noll) 433. 525. — Abwasser, u. Volkswirtschaft (Precht) 609; u. Seifenindustrie (Fischer) 700. — Salzlager (Rózsa) 841. — Salze, Osmose (Bartell, Hocker) 630; als Düngemittel (v. Seelhorst) 595.
Kaliumacetamid, s.: *Essigsäure.*
Kaliumazid, Zers. (Tiede) 637.
Kaliumbromopalladat (Scagliarini, Ceroni) 643.
Kaliumchlorid, Darst., Mischvorrichtung für die Kühlflüss. (Schnitzler) 114*. — Absorpt.-Spektr. im Infrarot (Callow, Mc Cullagh Lewis etc.) 124. — Sylvin, Raumgittermessungen mittels Röntgenstrahlen (Wagner) 2; Staßfurter, Jodgehalt (Winkler) 840.
Kaliumchloropalladat (Scagliarini, Ceroni) 643.
Kaliumchromat, u. $PbSO_4$ (Milbauer, Kohn) 303.
Kaliumdichromat, u. Zuckerarten (Kolthoff) 695. — u. Lecithin (Thunberg) 122. — als Urmaß (Bruhns) 519.
Kaliumfluorid, u. CH_3OH, u. Aceton, Best. v. Aceton (Frankforter, Cohen) 603.
Kaliumhydroxyd, aus Seetang (Hendrick) 355.
Kaliumjodid, alkoh. Lsgg., Viscos. (Tower) 556. — u. Schilddrüse (Marine, Rogoff) 834. — Verbb., mit SO_2 (Ephraim, Kornblum) 721.
Kaliumnitrat, Osmose (Bartell, Hocker) 630.
Kaliumoxyd, u. O (Milbauer) 1111.
Kaliumparamolybdänat (Rosenheim) 988
Kaliumparawolframat (Rosenheim) 989.
Kaliumpermanganat, Spektr. (Weigert) 449. — u. CO (Hofmann) 599. — u. Oxydation v. Alkoholen, Kohlenhydraten etc. (Doroschewski, Pawlow) 217. — Permanganattitration in stark alkal. Lsg. (Brauner) 280.
Kaliumpermutit, s.: *Permutit.*
Kaliumperoxyd, Bldg. (Milbauer) 1111.
Kaliumphosphat, Röntgenogramm (Haga, Jaeger) 450. — Dikaliumphosphat, Entwässerung (Balarew) 1107.
Kaliumruthenat, u. Alkohol (Gutbier) 466.
Kaliumtetroxyd (Traube) 548.
Kalk, s. a.: *Calciumoxyd, -hydroxyd, Mörtel.*
Kalk . . ., s. a.: *Calcium . . .*
Kalkmörtel, s.: *Mörtel.*
Kalkspat, s.: *Calciumcarbonat.*
Kalkstickstoff, Zers., u. Wasserbeimengungen (Hager, Kern) 380. — Best., v. Dicyandiamid (Hager, Kern) 597. — s. a.: *Cyanamid, Dicyandiamid.*
Kalomel, s.: *Mercurochlorid.*
Kanalstrahlen, Teilchen, Geschwindigkeit (Retschinsky) 448. — Umwandlung (Königsberger) 1102. — u. Salze (Mayer, Przibram) 633. — elektromagnet. Analyse (Retschinsky) 370. — H-Kanalstrahlen, Leuchten (v. Hirsch) 121.
Kaolin, s. a.: *Ton.*
Karb . . ., s.: *Carb . . .*
Karrageen, s.: *Carrhageen.*
Kartoffelmehl, u. Säuglingsnahrung (Müller) 1179.
Kartoffeln, Trocknen (Mottek) 246*. — Zus. (Rubner) 937; u. Fusariumarten (Hawkins) 515. — tier. u. pflanzl. Feinde der Pflanze (Stift) 197. — Fütterung, am Pferde (Völtz) 421. — Best., in Brot (Klostermann, Scholta) 847. — Schlempen, Säuerung (Völtz) 949.
Kastanien, Zus. (Kossowicz) 414.
Katalasen, der Hefe, Empfindlichkeit (Bokorny) 586. — v. Hühnereiern (Kossowicz) 756. — s. a.: *Enzyme.*

Katalysatoren, anorgan. (Kionka) 635. — Reduktionskatalysatoren, aus Ni (van Thieme, Geitel) 244*.
Katalyse, Strahlungstheorie (Griffith, Mc Cullagh Lewis) 124. — Autokatalyse, kinet. Theorie; einfache u. zusammengesetzte Autokatalyse etc. (v. Zawidzki) 717; (Zawidzki, Staronka) 718; (Zawidzki, Zaykowski) 719. — Kontaktgifte (Hofmann, Schibsted) 600. — Verwend. v. Osmium u. Ruthenium (Badische) 39*. — Wrkg. v. 2 Katalysatoren, Knallgaskatalyse (Hofmann, Ebert) 981. — Oxydationsreaktt., u. Pd-Salze (Scagliarini, Ceroni) 642. — Additionsverbb. v. Estern mit organ. Säuren (Kendall, Booge) 976. — s. a.: *Enzyme, Reduktion etc.*
Katamen 417.
Kathoden, Metallndd. (Nutting) 972. — s. a.: *Elektroden.*
Kathodenstrahlen, u. Salze (Mayer, Przibram) 633. — sek., v. Gasen ausgesandte, Geschwindigkeit (Ishino) 716.
Kautschuk (Hillen) 615; (Sackheim) 1201. — Chemie 1915 (Hübener) 205. — Parakautschuk, brasilian. u. Plantagenverf. (Whitby) 357. — Vulkanis. (Eaton, Grantham) 1087; Regeneration aus Vulkanisaten (Harries) 88; (Harries, Fonrobert) 477; Vulkanisationsbeschleuniger (Ditmar) 528; (Gottlob) 1085. — vulkanisierter, gefärbter (Ostromysslenski) 357. — Abfälle, Ausscheid. des S (Esch) 441*. — Nachw., v. Harzen, u. Ozon (Harries, Paulsen) 995; der Lösungsmittel, Dracorubinprobe (Frank, Marckwald) 605. — Best., v. Cellulose (Hillen) 606. — s. a.: *Gummi.*
Keime, s.: *Mikroorganismen etc.*
Keimung, s.: *Samen.*
Keracyanin (Willstätter, Zollinger) 1155.
Keramik, farbiges Verzieren v. keram. Gegenständen (Kobisch) 210*. — s. a.: *Glas.*
Kerasin (Rosenheim) 1171.
Kermesfarbstoff (Dimroth, Fick) 135.
Kermessäure (Dimroth, Fick) 136; (Dimroth, Schultze) 138.
Kerzen, Industrie, in Österreich-Ungarn (Lach) 963.
Kessel, liegende, Best., des Teilinhalts (Meißner) 284; (Kiby) 354.
Kesselspeisewasser, Reinig. (Heuß) 775.
Kesselstein, Lösungsmittel (Baumann) 362*.
Ketodihydronaphthsultamphenazin (Zincke) 805.
Ketoenol, s.: *Isomerie, Tautomerie.*
Ketoindenopyranole (Sastry, Ghosh) 146.
Ketomethylenmethylindenopyran (Sastry, Ghosh) 146.
Ketone (Badische) 530*. — u. alkoh. KOH (Montagne) 1021. — heterocycl., arom., fünfgliedrige Ringketone, Kupplung, mit Indogenkörpern, u. Indigochromophor (Claasz) 920.
Ketophenylmethylenindenopyran (Sastry, Ghosh) 146.
Ketosäuren, Semicarbazone (Bougault) 742.
Keuchhusten (Kraus) 28; (Ochsenius) 343.
Kieselfluorwasserstoffsäure, u. Nachw. v. Th (Pisany) 426.
Kieselsäure, Verh. bei hohen Tempp. (Ruff, Lauschke) 969. — u. Anorthit, u. Forsterit (Boeke) 687. — u. Reinig. v. Flüss. (Elektro-Osmose) 858*. — Best. (Lenher, Truog) 597. — Salze, Bldg. v. Ortho- u. Metakieselsäure aus demselben Silicat (Tschermak) 302; u. Radiumstrahlen (Mayer, Przibram) 633; Basenaustausch (Ramann, März etc.) 373. — Alkalisalze, u. gespannter Wasserdampf; Zus. der Schmelzen aus SiO_2, K_2O u. Na_2O (Pukall) 722. — Metallsilicate, Fällung, fraktionierte (Wells) 840. — s. a.: *Gesteine, Quarz.*
Kieserit, u. Darst. v. H_2SO_4 (Precht) 1082.
Kinetik (Kremann) 711.
Kirschen, Farbstoffe (Willstätter, Zollinger) 1155.
Kirschlorbeerwasser (Bridel, Delabrière) 762.
Kitt (Sadtler) 1198. — s. a.: *Glaserkitt.*
Klärmittel, aus Nitroprodd. v. Harz, Balsam etc. (Bauer) 113*.
Kleben, mit Leimlsgg. (Platt) 862*.
Klebstoffe, Nachw., auf Briefen (Heiduschka, Bauch) 524.
Kleie, Zus., Verdaulichkeit (Rubner) 825. — rumän. (Robert) 1177.
Klinozoisit (Grubemann) 688; (Balzac) 950.
Knallgas, Katalyse, u. Pt-Pd-Kontakt etc.; Wrkg. v. 2 Katalysatoren (Hofmann, Ebert) 981. — Kette (Trautz) 1108.
Knochen, Neubildung, u. Fibrin (Bergel) 584. — Nachw., v. Se (Gaßmann) 956.
Knochenkohle, s.: *Kohle.*
Knochenmehl, Düngewrkg. (Beger) 238.
Knollenblätterschwamm, s.: *Pilze.*
Kobalt, Best., titrimetr. (Schoeller, Powell) 240. — Salze, Nachw., v. Ni (Middleton, Miller) 1072. — Komplexsalze, elektr. Leitfäh. (Lorenz, Posen) 875. 876. — Salze, innere, der Salicylsäure (Barbieri) 1011. — Natriumkobaltihexamminsubphosphat (Müller) 787.
Kobaltaluminat (Hedvall) 1112.
Kobaltchlorid, Hydrat, Dampfdruck (Derby, Yngve) 1111. — Ammine (Friend) 1001. — Komplexsalze, Ionenabspaltung (Lorenz, Posen) 876.

Kobalticyanwasserstoff, Rd-, Y-, La-, Ce-, Gd-, Yb-Kobalticyanid (James, Willand) 985.
Kobaltlegierungen, s. a.: *Stellit.*
Kobaltnatrium . . ., s. a.: *Natriumkobalt . . .*
Kobaltoxyd, Dissoziationstemp. (Hedvall) 1111.
Kobaltoxydul, u. O (Milbauer) 1111. — u. Al_2O_3, u. SnO_2 (Hedvall) 1112.
Kobaltstahl, s.: *Stahl.*
Kobaltstannat (Hedvall) 1112.
Kodein, opt. Eigenschaften (Wright) 1071. — Dissoz.-Konstante (v. Weisse, Meyer-Lévy) 1030. — Empfänglichkeit, veränderte (Myers) 831. — Wrkg., periphere (Macht, Johnson etc.) 831. — Unterschied., v. Morphin (Tunmann) 35.
Kodeinjodid, u. Nachw. v. Kodein (Tunmann) 35.
Kodeinoxyd, Überführ. in Demethylokodein (Diels, Fischer) 400.
Kodeinoxydsulfosäurehydrat (Diels, Fischer) 399.
Königswasser, Umkehrbarkeit der Reakt.: $HNO_3 + 3HCl = NOCl + Cl_2 + 2H_2O$ (Briner) 83.
Körperflüssigkeiten, Nachw., v. Ferrosalzen (Popesco) 427.
Kognak, s.: *Spirituosen.*
Kohle, Ausnutzung (Monaco) 165. — u. Gesteine, Mikrogefüge (Winter) 841. — Selbstentzündlichkeit, u. Pyrit (Drakeley) 1201. — u. Katalyse des H_2O_2 (Lemoine) 248. — Verbinden, mit Metallen (Gebr. Siemens) 621*. — Phagocytose, u. Serum (Ouweleen) 664. — Blutkohle, u. Augenbehandl. (Hesse) 27. — Knochenkohle, Entfärbungskraft (Koydl) 699. — Temperkohle, Bldg. beim Temperprozeß (Stotz) 284.
Kohlen, Bergbau etc. (Armstrong) 283; (Louis) 1089. — Adsorpt. (Gustavson) 302. — Zus. (Jones, Wheeler) 1088. — Extrakt., mit flüss. SO_2 (Fischer, Gluud) 1089; mit Bzl. (Fischer, Gluud) 1089. — s. a.: *Braun-, Steinkohlen etc.*
Kohlendioxyd, s.: *Kohlensäure.*
Kohlengas, Generatorgas, Analyse, Fehlerquellen (Hoffmann) 276. — s. a.: *Leuchtgas.*
Kohlenhydrate, Oxalsäure daraus (Kinzlberger) 207*. — u. Acenaphthen (de Fazi) 568. — u. Gallensekretion (Lo Monaco, Silenzi) 22; (Cosentino) 22. — u. Herz (Cosentino) 591. — u. Nieren (Cosentino) 511. — u. Purinausscheid. (Umeda) 1175. — u. Eiweißstoffwechsel (Tsuji) 1176. — vergärbare, aus Cellulose (Peche) 205*. — Phosphorsäureester (Farbenfabriken) 244*; (Aktiebolaget Astra Apotekarners Kemiska Fabriker) 617*. — s. a.: *Assimilation, Stoffwechsel, Zuckerarten etc.*
Kohlenoxyd, Entw., period., aus Ameisensäure (Morgan) 313. — Ausdehnungskoeff. (Leduc) 973. — u. aktivierte Chloratlsg. (Hofmann, Schibsted) 600. — Verbrenn., durch disruptive elektr. Entladung (Thornton) 371. — u. Be (Oesterheld) 984. — u. Pt (Mylius, Hüttner) 436. — u. $AgNO_3$, u. $KMnO_4$, u. $HgCrO_4$ (Hofmann) 598. 599. — Best., in Gasgemischen, u. CuO (Burrell, Oberfell) 238; im Blut (Gad-Andresen) 162.
Kohlensäure, Gehalt, der Luft, u. schwarze Strahlung (Gerlach) 452; u. spezif. Leitfäh. v. Wasser (Kendall) 1105. — Ausdehnungskoeff. (Leduc) 973. — Dissoziationskonstante (Pusch) 562. 563. — Zers. u. Bldg. im ultraviol. Licht (Coehn, Sieper) 127. — u. Vaginalbehandl. (Mendel) 1062. — der Muskeln, u. Totenstarre (Wacker) 1039. — angreifende, Nachw. in Wasser (Winkler) 1067. — Messen, bei der Gär., App. (Lindet) 757. — Best., in Lsgg. (Johnston) 690; in Stahl u. Eisen, App. 863. — Metallcarbonate, Fällung, fraktionierte (Wells) 840. — Salze, ultrarote Eigenfrequenzen (Schaefer, Schubert) 452; u. Radiumstrahlen (Mayer, Przibram) 633. — Verbb., mit NH_3 (Badische) 115*. — s. a.: *Assimilation, Atmung etc.*
Kohlenstoff, „Farbentemperaturskala" (Hyde, Cady etc.) 460. — basische Natur, Arbeiten von v. Baeyer (Schlenk) 128. — kolloidaler (Thorne) 248; u. Zers. organ. Flüss. durch den elektr. Bogen (Tarczynski) 555. — Best., in Stahl u. Eisen, App. (Klees) 968; (Ströhlein) 968; in Stahl, nach Eggertz (Le Chatelier, Bogitch) 345. — s. a.: *Diamant, Graphit, Elementaranalyse.* — asymm., s.: *Rotation.*
Kohlenstoffsteine (Chem. Fabr. Albert, Berend) 965*.
Kohlenwasserstoffe (Badische) 530*. 1095*. — u. S (Friedmann) 485. 1152. — gesätt. leicht siedende, Abscheid., aus Gemischen (Maag, Schill) 623.* — mit konjungierter Doppelbindung, u. Benzolstruktur (Ostromysslenski) 308. — Oxyisopropylderivv. (Farbenfabriken) 288*.
Kohlenwasserstofftetrachlorid, s.: *Tetrachlorkohlenstoff.*
Kokerei, Nebenprodd. (Lishman) 1202. — Verdichtung u. Entwässerung der Kokskohle (Pohl) 113*.
Koks, Heizwert (Schäfer) 1203.
Kollidin, u. Maleinsäure (Lutz) 216.
Kollodium, s. a.: *Membranen.*
Kolloide (Gutbier) 298; (Wiegner) 972. —

Viscos. (v. Smoluchowski) 631. — osmot. Druck (Biltz) 1031. — Kompressibil. (Westgren) 298. — Chemie u. Metallurgie (Ostwald) 853; u. Photographie (Lüppo-Cramer) 974; Entwicklungsbeschleunigung durch Farbstoffe (Lüppo-Cramer) 212. — Liesegangsche Ringe (Küster) 211. — Flocken, Bldg. (Schryver) 95. — Flockung (Marusawa) 971. — Lsgg. (Karplus) 530*; Reinig. (Wegelin) 537; haltbare (Aktiebolaget Kolloid) 1093*; Schlierenbldg.; Gestalt der Teilchen, u. Tyndalllicht (Dießelhorst, Freundlich) 45. — u. Alkalisilicate (Pukall) 722. — Gallerten, Gelatinierungsvorgang (v. Weimarn) 444. — Best., der Ladung, App. (Wyckoff) 967. — Gele, Adsorptionsschichten; Liesegangsches Phänomen (Bradford) 1102. — Schutzkolloide (Gutbier, Huber etc.) 297. 367. 785; (Gutbier, Kuhn etc.) 785; Verwend. v. Tragantschleim (Gutbier, Huber etc.) 46; v. Flohsamenschleim (Gutbier, Huber) 865. — s. a.: *Dispers . . ., Eiweiß, Emulsionen.*

Kolophonium (Cohn) 1016. — Industrie (Schorger) 1085. — NH_3-Seife; u. HNO_3 (Paul) 906. — s. a.: *Harze.*

Komplemente, s. a.: *Blutserum, Hämolyse, Immunität, Serum etc.*

Komplex . . ., s. a.: *Ammine.*

Komplexsalze, Best., der Konstitut., durch Überführung u. Leitfäh. (Lorenz, Posen) 301.

Kompressibilität, disperser Systeme (Westgren) 298. — v. Lsgg.; App. (Berkeley, Burton) 783.

Kondensationsprodukte, wasserlösl. (Badische) 207*.

Kongorot, als Indicator, u. Salze (Kolthoff) 277.

Konstanten, chem., Best. (Nernst) 536.

Konstitution, u. Absorpt. (Ismailski) 251. — u. Rotation (Betti, Conestabile) 480; (Betti) 481. — u. Wrkg. (Karrer) 1166.

Kontrastinstäbchen (Messner) 684.

Kopale, s.: *Harze.*

Kopellidin (Skita, Brunner) 496.

Koprosterin (Dorée, Orange) 84; (Windaus) 467. 995.

Korke, Behandl., zwecks Ausdehnung in wasserfreier Atm. (Grünzweig, Hartmann) 166*. — Formstücke (Rheinhold) 708*.

Korksäure (Scurti, Tommasi) 1117. — NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1142.

Kot, s.: *Faeces.*

Kotporphyrin, s.: *Porphyrin.*

Kratalgin (Mannich) 836.

Kreatin, Gehalt, der Muskeln u. Wärmeregulation etc. (Riesser) 1039. — der Muskeln, u. Autolyse (Hoagland, Mc Bryde) 929. — im Hühnerembryo (Burns) 1172. — u. Arginase (Clementi) 19. — Überführ., in Kreatinin, u. $AgNO_3$ (Smorodinzew) 21. — Ausscheid., bei Glucosurie (Tsuji) 1179. — Best., in Muskeln (Baumann, Ingvaldsen) 1079. — s. a.: *Stoffwechsel.*

Kreatinin, u. $AgNO_3$ (Ewins) 1126. — Best., bei Hyperkeratinämie (Rosenberg) 343. — Verb., mit $AgNO_3$; Bldg., aus Kreatin (Smorodinzew) 21.

Krebs, s.: *Carcinom.*

Kremulsion R, desinfizierende Wrkg. (Reich) 507.

Kresol, spezif. Wärme (Bramley) 476. — Dichte u. Viscos. (Bramley) 474. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Benzophenonchlorid (Gomberg, van Stone) 1017. — u. Peroxydase (Bach) 744. — baktericide Wrkg. (Steenhauer) 506. — Verb., mit Pyridin (Bramley) 474.

Kresolbromallyläther (Farbenfabriken) 618*.

Kresolphthalein, u. Best. der H-Ionenkonz. (Clark, Lubs) 1068.

Kresolrot, u. Best. der H-Ionenkonz. (Clark, Lubs) 1068.

Kresolseifen, s.: *Seifen.*

Kresotinsäure, u. CH_2O (Deutsch-Koloniale Gerb- u. Farbstoff-Ges.) 620*. — Chlorid (Wolffenstein) 117*. — s. a.: *Hydrinsäure.*

Kresoxyacetsäure (Cohn) 1151.

Kropf, Kropfwasser, Komplementbindungsverss. (Galli-Valerio, Messerli) 759.

Krystalle (Bragg) 543. 975. — Bldg., im magnet. Felde (Tveten) 369. — Struktur (Niggli) 107; (Goldschmidt) 950; u. Valenz (Beckenkamp) 970; u. chem. Konstitution (Fock) 768. — Stereochemie (Rinne) 838. — u. Krystallkräfte (Wright) 950. — Röntgenogramme (Haga, Jaeger) 450; (Rinne) 543; Symmetrie (v. Laue) 517. — u. Molekülverbb. (Pfeiffer) 838. — Pyro- u. Piezoelektriz. (Voigt) 539. 540. — Wachstum (Gaubert) 128. — wachsende, lineare Kraft (Becker, Day) 686. — Paralleloedersysteme, u. X-Strahlen (Beckenkamp) 108. — feste, Plastizität, Homöotropie (Lehmann) 687. — gebogene, X-Strahlenspektr. (Cermak) 866. — Bldg., v. Bildern durch krystallinische Medien (Dawes) 869. — Bldg., in toten Zellen (Loew) 332. — Analyse (Vegard) 768. — Mischkrystalle (Ritzel) 638. 639; (Zambonini) 767. — flüss. (Lehmann) 366; opt. Aktivität (Gaubert) 466; elektr. Kerreffekt (Born) 366; Polarisationserscheinungen (Voigt) 1104; u. anisotrope Flüssigkeiten (Voigt) 537. — s. a.: *Flüssigkeiten, anisotrope.*

Krystallisation, Bldg. v. dispersen Systemen; Ultramikroskopie (v. Weimarn) 369. — Bldg. eines Zellgewebes (Dauzère) 251.
Krystallviolett, Ionisationskonstante (Adams) 1103. — u. Vitalfärbung; dispersitätsverringernder Einfluß der Methylierung (Skraup) 822.
Krystallwasser, opt. Verh. (Schaefer, Schubert) 453.
Kuchen, Kontrolle, im Kriege (Rössler) 111. — Hefe als Triebmittel (Spreckels, Beythien) 522.
Kühlen, Tiefkühlen (Mewes) 781*. — Kühlverf. f. flüss. Seife etc. (Ockel) 781*.
Kühler (Fränkel) 363. — nach Barnard-Bishop (Hinman) 167. — Eiskühler (Wagenaar) 968. — zur Beförderung v. Wasserproben im Felde (Fülleborn) 628. — s. a.: *Destillation.*
Küpenfarbstoffe, s.: *Farbstoffe.*
Kupfer, Darst. (The Metals Research Company) 623*. — Spektr. (Meißner) 634. — Gitter (Vegard) 768. — ausgeglühtes, Sprödigkeit (Ruder) 1083. — Krystalle, u. Koordinationszahl (Pfeiffer) 839. — Polarisation, u. Alkohole (Isgaryschew) 211. — Dampf, Verdichtung an abgekühlten Flächen (Knudsen) 448. — Desoxydieren (König) 439*. — u. Acetylen (Ostwald) 437. — u. H_2O_2-haltige Säuren (Salkowski) 374. — u. Darst. v. Pyridinhomologen nach Ladenburg (Tschitschibabin, Rjumschin) 147. — elektrolyt. Cu-Bäder (Holler, Peffer) 640. — Überzüge, auf Eisen- u. Stahldrähten (Altpeter) 611. — u. Holzteer, Imprägnierungsmittel daraus (Bull) 705*. — oligodynamische Wrkg. (Spiro) 99. — u. Pflanzenwachstum (Vageler) 30. — Desinfektionswrkg. (Messerschmidt) 1054. — Aufnahme, durch die Haut (Vogt, Burckhardt) 1046. — Elektroanalyse, Trenn. v. Sn etc. (Schoch, Brown) 1073. — Best., Schnellmethode (Edgar) 844. — Trenn., v. Ni; Rösten v. Cu-Ni-Steinen (Kern, Merris) 1198. — Salze, u. KOH (Tschumanow) 4. — s. a.: *Bronzen.*
Kupfer . . ., s. a.: *Cupr . . .*
Kupfercadmium . . ., s.: *Cadmiumkupfer . . .*
Kupferlegierungen, mit Be (Oesterheld) 983. — mit Sn u. Sb; Weißmetalle (Förg) 1198. — s. a.: *Messing.*
Kupfernatrium . . ., s. a.: *Natriumkupfer . . .*
Kupferoxyd, u. fraktionierte Verbrenn. v. H u. CO in Gasgemischen (Burrell, Oberfell) 238.
Kupferstahl, s.: *Stahl.*
Kupferstein (Schad, Bornemann) 422. — Raffinier. (Hybinette) 623*.
Kymographionschleifen, Berußung (Rothe) 783.

Lab, Käselab, Ersatz (Fascetti) 102.
Laben raieb, s.: *Milch.*
Laboratoriumspresse (Gawalowski) 295.
Laccainsäure (Dimroth, Schultze) 138. — Absorpt.-Spektr. (Dimroth, Fick) 137.
Lacke, Fortschritte 1915 (Fahrion) 777. — Darst., Verwendung v. Cumaronharz (Krumbhaar) 777. — Öllacke, Analyse (Wolff) 1079. — s. a.: *Anstriche, Färberei.*
Lackmus, als Indicator, u. Salze (Kolthoff) 277.
Lact . . ., s. a.: *Milch . . .*
Lactone, aliphat. (Johansson) 557.
Lactose, u. CH_2O (Heiduschka, Zirkel) 1123. — Zers., durch „bulgar. Ferment" (Quagliariello, Ventura) 562. — u. Leukocyten (Levene, Meyer) 152. — u. Wachstum v. Ratten (Drummond) 1176. — u. Zuckerreagenzien (Kolthoff) 694. — Heptaacetat, opt. Aktivität (Hudson, Sayre) 1123.
Lactylnitrophenylhydrazid (Dakin) 1120.
Ladung, s.: *Elektr. . .*
Läuse, Biol u. Bekämpfung (Galli-Valerio) 187. — Kleiderlaus, Bekämpfung (Friedmann) 187; (Schilling) 590; (Schaefer) 1182.
Läusemittel (Hase) 187; (Seitz) 1182.
Lävulinaldehyd, aus ozonisiertem Kautschuk (Harries, Fonrobert) 478.
Lävulinsäure, aus ozonisiertem Kautschuk (Harries, Fonrobert) 478.
Lävulose, Vork., im Harn (Mallat, Geraud) 745; (Justin-Mueller) 748; in Heidelbeeren (Harris, Thrams) 1170. — Oxydation, mit $KMnO_4$ (Doroschewski, Pawlow) 217. — Nachw., neben Glucose u. Lactose (Kolthoff) 694; in gesüßten Bieren (Schönfeld, Krumhaar) 612. — Best.; Reduktionstabelle (Wilson, Atkins) 1193.
Lagermetalle, s.: *Metalle.*
Lampen, Pt-Ersatz 80. — Na-Lampen, zu polarimetrischen Arbeiten (Foresman) 167. — s. a.: *Metallfadenlampen.*
Lanthan, X-Strahlenspektr. (de Broglie) 724. — Trenn., v. Cer (Barbieri) 4.
Lanthankobalticyanid, s.: *Kobalticyanwasserstoff.*
Lapachol, Begleiter, im Greenheartholz (Oesterle) 822.
Lapathin (Jumeau) 236.
Lapodin (Keegan) 1166.
Latschenkiefernöl (Schimmel) 1015.
Laurinsäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1141.
Lava, des Kaukasus (Loewinson-Lessing) 1066.

Leben, mechan. Theorie (Redgrove) 747.
Lebensmittel, s.: *Nahrungsmittel.*
Leber, u. Leucylglycin (Clementi) 67. — u. Dimethylamidobenzaldehydreakt. (Unverricht) 353. — u. Polycythämie (Lamson) 272. 499. — isolierte, Bldg., v. Harnstoff (Löffler) 583.
Lecithin, Gehalt, der Samen, u. Keimung (Zlataroff) 332. — Zus., Darst. (Maclean) 995. — katalyt. O-Aufnahme, u. $K_2Cr_2O_7$ (Thunberg) 122. — Konstit. der Glycerophosphorsäure (Bailly) 726. — u. Cobragift (Kudicke, Sachs) 932. — Best. (Guggenheim, Löffler) 110. — des Gehirns, N-haltige Bestandteile (Darrah, Mc Arthur) 827. — Jodeisenverb. (Kruft) 165*.
Leder, Färben (Fresenius, Zimmer) 857*. — Unters., Mikro- u. Ultrastruktur (Moeller) 855. — Kriegsleder, Unters. (Seel, Sander) 1080. — Ersatz (Nielsen) 205*; (Mészáros) 529*; für Treibriemen etc. (Rolfs) 1092*. — s. a.: *Gerb . . .*
Lederbitumen (Reiner) 625*. 710*.
Legierungen (Thompson) 1100. — Verhinder. der Ansatzbldg. bei Schmelz- u. Transportvorrichtungen (Ges. f. Elektrostahlanlagen) 291*. — s. a.: *Bronzen etc.*
Legumin (Reeves) 1167.
Leguminosebakterien, s.: *Bakterien.*
Leguminosen, Nährwert (Haberlandt) 1057.
Leim, Darst. (Twele) 293*. — Reinig. (Elektro-Osmose) 361*. 622*. — Lsgg., als Klebmittel (Platt) 862*. — s. a.: *Gelatine.*
Leinöl, Refrakt., u. Erhitzen (Wolff) 1079. — Oxydation; Bldg. v. Acrolein (Salway) 123. — Härtung (v. Leent) 526. — Blaufärbung, bei Zusatz v. fluorescierenden Erdöldestillaten (Sacher) 703.
Leinsamenschleim, als Schutzkolloid (Gutbier, Huber etc.) 297. 367; (Gutbier, Kuhn etc.) 785.
Leitfähigkeit, s.: *Elektrische Leitfähigkeit.*
Leptodactylus ocellatus, u. Curare (Camis) 68.
Leptynit (Lacroix) 1187.
Leucasol 417.
Leuchtgas, Industrie, in England 1081; in Frankreich 1081; in Italien 1081. 1203. — Beleuchtung (Gröger) 1203. — Verdampfung, v. Naphthalin (Thomas) 358. — Gewinn. der KW-stoffe, Anlage (Dollinger) 964. — u. Pt, u. Rh (Mylius, Hüttner) 436. — Reinig., v. S (Anderson) 1091. — Vergiftungen (Hübner) 24. — Best., v. S (Mylius, Hüttner) 437. — Rückstände, Verwert. (Wagner) 615. — s. a.: *Ammoniak, Ammoniumsulfat.*
Leuchtmassen, auf Zifferblättern (Jeanneret) 1096*.
Leucin, Lösl., u. Neutralsalze (Pfeiffer) 1121. — u. Na-Toluolsulfochloramid (Dakin) 1142. — u. Sulfochloramide (Dakin, Cohen etc.) 1048. — u. N-Ernährung der Hefe (Bokorny) 273. — u. Bldg. v. Harnstoff in der Leber (Löffler) 583. — u. Harnstoff-N des Blutes (Bang) 99. — Hydrobromid, Perbromid (Fischer, v. Mechel) 379.
Leucylglycin, Spalt., u. Leber (Clementi) 67.
Leukocyten, u. Kohlenhydratstoffwechsel (Levene, Meyer) 151. — Leukocytose, des Säuglings (Hess, Seyderhelm) 344. — s. a.: *Blut.*
Levurinose 418.
Licht, Absorpt., u. Fluorescenz (Baly, Tryhorn) 120. — Extinktion (Oseen) 366. 629. — Messung geringer Lichtintensitäten (Elster, Geitel) 542. — spektrophotometr. Messungen in Metallfadenlampen (Vránek) 634. — Emission metalldampfhaltiger Dämpfe (Becker) 368. — u. Bldg., u. Zers. der Halogenwasserstoffe (Coehn, Stuckardt) 453. — s. a.: *Beleuchtung, Photo . . ., Spektrum, Strahlung, Ultraviol . . .*
Lichtbogen, Ni-Lichtbogen, Potentialmessung (Frey) 249.
Lichtpausleinen (Ritschard, Renck) 709*.
Lievrit (Sundius) 1064. — Abscheid. v. Ortho- u. Metakieselsäure daraus (Tschermak) 302.
Ligninextrakte, Best., refraktometr. (Kubelka) 352.
Lignocerinsäure (Rosenheim) 1172.
Likör, s.: *Spirituosen.*
Limonen, u. Ozon (Harries, Adam) 14. — Ozonid (Harries, Neresheimer) 993.
Linden, Fettgehalt (Thoms, Michaelis) 147.
Linienspektrum, s.: *Spektrum.*
Linolensäure, Oxydation, Bldg. v. Acrolein (Salway) 123.
Linolit (v. Leent) 526.
Linolsäure, Gehalt, des Ricinusöles (Fahrion) 580. — u. $K_2Cr_2O_7$ (Thunberg) 122.
Linoxyn (Salway) 123.
Lipämie, Verdauungslipämie (Cohn, Heimann) 668.
Lipasen, Pankreaslipase (Manetta) 582; (de Souza) 1172. — Ricinussamenlipase, N-Gehalt (Falk, Sugiura) 826. — s. a.: *Enzyme.*
Lipoide, u. Blutgerinn. (Hermannsdorfer) 271. — s. a.: *Phosphatide.*
Liquidrast 418.
Liquitalis (Messner) 683.
Lithium, Vork. in Seegras (v. Itallie, v. d. Zande) 498. — Spektr. (Stark) 2; im elektr. Felde (Lussem) 169.

Lithiumcarbonat, Nachw., v. $MgCO_3$ (Frerichs) 956.
Lithiumchlorid, alkoh. Lsgg.; Viscos. (Tower) 556. — u. Respirationsstoffwechsel (Henriques) 69.
Lithiumfluorid, u. X-Strahlen (Debye, Scherrer) 542.
Lithiumjodid, Verbb., mit SO_2 (Ephraim, Kornblum) 721.
Lithiumnitrat, Osmose (Bartell, Hocker) 630.
Lithiumoxyd, u. O (Milbauer) 1110.
Lithofellinsäure (Fischer) 1161.
Lobarsäure (Keegan) 1166.
Löslichkeit (Le Chatelier) 119; (Colson) 119. — v. Gasen, festen Körpern etc. (Hildebrand) 1101.
Lösung, v. festen Körpern, Wärmeentw., Befeuchtungswärmen (Colson) 119. 712; (Le Chatelier) 119. — Lösungswärme in flüchtigen Lösungsmitteln (Raveau) 213.
Lösungen, Konzentrieren (Monti) 625*. — physikal. Eigenschaften (Heydweiller, Grube) 1. — Oberflächenpotentiale (Borelius) 447. — feste, Entropie (Stern) 119. — reversible, u. gesättigter Dampf (Colson) 214. — s. a.: *Ion . . .*, *Kolloide.*
Lötmittel, zum Weichlöten (Leiser) 166*.
Lotional (Sachs) 1062.
Luargol (Dalimier, Lévy-Franckel) 343; (Messner) 683.
Ludyl (Lüders) 158.
Luft, Zus., u. Höhe (Wigand) 872. — u. Schwerkraft (Gouy) 972. — u. Kathodenstrahlen (Ishino) 716. — u. Darst. v. HNO_3 (Scott) 355. — Zerlegung in O u. N (Runge) 781*. — Entfern., aus Flüss. (Meihof) 966*. — flüss., Vakuumgefäß (Mewes) 206*; Verwend. zum Sprengen (Günther) 1203. — Analyse, v. Spuren (Guye, German) 596. — s. a.: *Atmung, Stickoxyde etc.*
Lupetidin (Skita, Brunner) 496.
Lupinin, Dissoz.-Konstante (v. Weisse, Meyer-Lévy) 1030.
Lusitanit (Lacroix) 1187.
Lutidin, u. Maleinsäure (Lutz) 216.
Lymphe, Konz. der Antikörper (Becht, Luckhardt) 1060. — Injekt., u. Immunität (Camus) 1060.
Lytussin 417. 418.
Lysin, im Polypeptid aus Sericin (Harries, Stanford) 994.

Mälzereiabwasser, s.: *Abwasser.*
Mäuse, Vertilgen, durch Bakterien (Splendore) 753.
Magen, Vork., v. Hefen (Honigmann) 587. — Chemie, u. Röntgenstrahlen (Bruegel) 68. — s. a.: *Verdauung.*
Magensaft, Ausscheid., u. Hypophysenextrakt (Pal) 669.
Magnesia, s.: *Magnesiumoxyd.*
Magnesiazement, s.: *Zement.*
Magnesit, s.: *Magnesiumcarbonat.*
Magnesium, Röntgenspektr. (Siegbahn, Stenström) 549. — Dampf, Verdichtung an abgekühlten Flächen (Knudsen) 448. — u. Be (Oesterheld) 984. — Gehalt der Blätter, u. Assimilation (André) 231. 745. — Verhältnis zu Ca im Boden, u. Zuckerrüben (Fallada, Greisenegger) 685; u. Pflanzenwachstum (Wyatt) 925. — Injekt. (Tar) 683. — des Flußwassers, u. Kaliendlaugen (Noll) 525. — Best., in natürlichen Wässern (Kay, Newlands) 347. — Salze, u. $(NH_4)_2CO_3$ (Fichter, Osterwalder) 549; u. Zellkerne (Loew) 183.
Magnesiumammoniumchlorid, in Düngemitteln (Precht) 862*.
Magnesiumammoniumphosphat, Umwandl. in Pyrophosphat (Balarew) 1107.
Magnesiumcarbonat, Nachw., in Li_2CO_3 (Frerichs) 956. — Magnesit (Harburger chem. Werke Schön) 44*. — Sintermagnesit (Pohl) 210*.
Magnesiumchlorid, als Staubbindemittel (Monaco) 1081. — Hydrate, Dampfdruck (Derby, Yngve) 1111. — u. Äther (Domanitzki) 313. — u. Fettsäuren (Fischer) 700. — baktericide Wrkg. (Messner) 683. — Wertbest. (Bourdet) 75.
Magnesiumchromat (Milbauer) 1111.
Magnesiumkobaltsulfat, Krystallwasserabgabe, u. Licht (Beutel) 638.
Magnesiumnitrat, Osmose (Bartell, Hocker) 630.
Magnesiumoxyd, Verh. bei hohen Tempp. (Ruff, Lauschke) 969. — u. Papierfabrik. (Harburger Chemische Werke Schön) 862*. — u. Darst. v. Steinholz (Wallin) 362*. — Verbb., mit Al_2O_3 (Rankin, Mervin) 983.
Magnesiumphosphat, Umwandl., in Pyrophosphat (Balarew) 1107.
Magnesiumpolyvanadinat (Rosenheim) 990.
Magnesiumpyrophosphat, Bldg., aus $MgNH_4PO_4$ (Balarew) 1107.
Magnesiumsulfat, Röntgenogramm (Jaeger, Haga) 451. — u. NH_3; Darst. v. $(NH_4)_2SO_4$ (Precht) 81*.
Magnesiumsulfid, Darst., Phosphorescenz (Tiede) 637.
Magneteisenerz, s.: *Magnetit.*
Magnetismus, Halleffekt (Livens) 867; u. Corbinoeffekt (Chapman) 867. — Paramagnetismus (Gans) 299; u. chem. Dissymmetrie (Quartaroli) 368. — magnet. u. dielektr. Polarisation (Livens) 716. — magnet. Feld, u. Bldg. v. Krystallen (Tveten) 369. — Suszeptibil., v. Salzen in organ. Lösungsmitteln (Quartaroli)

629. — v. Stahl etc. (Ball) 700. — s. a.: *Spektrum.*
Magnetit, Vork. (Müller) 519. — Lagerstätten, v. Cogne (Müller) 275. — Oxydation, Dissoziationsdruck (Sosman, Hostetter) 552.
Mahuaschnaps, s.: *Spirituosen.*
Maikäfer, Verwend., zur Fettgewinn. (Rabow) 285.
Mais, Wasserbedarf (Miller) 827. — als Nährmittel (Clementi) 500.
Makrozamia (Rowley) 529.
Malachitgrün, u. Phenoxacetharzsäuren (Cohn) 1150. — u. Bldg. v. Krystallen in toten Zellen (Loew) 332.
Malaria, u. Optochin (Lackmann, Wiese) 1060. — u. Neosalvarsan (Stein) 681. — Parasiten (Marzinowsky) 341; (Fedorovitch) 342.
Maleinsäure, u. Azoxyphenetol, Bldg. v. flüss. Krystallen (Svedberg) 211. — Redukt., katalyt. (Böeseken) 126; durch $CrCl_2$ u. HCl (Traube, Passarge) 551. — Umwandl., in Bernsteinsäurederivv. (Lutz) 216.
Malonsäure, Oxydation, durch $KMnO_4$ (Doroschewski, Pawlow) 217. — Chromosalz (Traube, Goodson) 550. — Ester, Verb., mit Trichloressigsäure (Kendall, Moore) 977.
Malosan 417.
Maltasen, Verteil., in Pflanzen; u. Stärkeabbau etc. (Davis) 1168. — der Hefe, Empfindlichkeit (Bokorny) 586.
Malthene (Marcusson) 778.
Maltose, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. CH_2O (Heiduschka, Zirkel) 1123. — u. Pflanzen (Davis) 1168. — Vergär. (Bokorny) 410. — u. Leukocyten (Levene, Meyer) 152. — Nachw., in gesüßten Bieren (Schönfeld, Krumhaar) 612. — Heptaacetat, opt. Aktivität (Hudson, Sayre) 1123. — s. a.: *Stärke.*
Malvidin (Willstätter, Zollinger) 1157.
Malz, Darst., der Phytase (Adler) 404. — Tennen-, Trommel- u. Kropffkastenmalz; Analyse (Adler) 701. — s. a.: *Bierbrauerei.*
Mandelsäure, u. elektr. Leitfäh. der Borsäure (Böeseken, Hansen etc.) 169. — Salze, Hydrotropie (Neuberg) 971.
Mangan, Gehalt, der Quellen (Jadin, Astruc) 276; der Quellen der Pyrenäen (Jadin, Astruc) 108. — Dendrite (Becke) 1185. — Entfern., aus Trinkwasser (Applebaum) 164. — u. Pflanzenwachstum (Vageler) 30. — Düngewert (Ehrenberg, Schultze) 595. — Nachw. (Massink) 280; Crums u. Marschalls Probe (Dobbin) 31. — Best.; Schnellmethode (Szász) 844. — Salze, Oxydation v. Mangano- zu Manganisalz durch HNO_2 (Prandtl) 374; organ. (Pickering) 304. — Verbb. (Meyer) 553; Lösl., im Boden (Masoni) 107.
Mangandioxyd, Best. (Rupp) 161.
Manganerze, Lagerstätte (Müller) 1185.
Manganlegierungen, mit Gold (Hahn, Kyropoulos) 375.
Mangannitrat, Darst., u. Elektrolyse v. Manganonitrat (Meyer) 553. — Osmose (Bartell, Hocker) 630.
Mangano, Salze, Elektrooxydat. (Meyer) 553.
Manganopolymolybdänate (Rosenheim) 989.
Manganosulfat, Paramagnetismus (Gans) 299.
Manganoxyd, u. O; u. $Cr(OH)_3$ (Milbauer) 1111.
Manganoxyduloxyd, Dissoziationstemp. (Hedvall) 1112.
Mangansilicat, Vork. (Müller) 1185.
Manganspat, Röntgenogramm (Jaeger, Haga) 450.
Manganstahl, s.: *Stahl.*
Mangansulfat, u. Oxydat. v. Alkoholen mit Permanganat (Doroschewski, Pawlow) 217.
Manna, Bldg., in Ölbäumen (Battandier) 21.
Manninotriose, opt. Aktivität (Hudson) 1000.
Mannit, u. $KMnO_4$ (Doroschewski, Pawlow) 217. — Komplexverbb., mit Ba-, Ca- u. $Sr(OH)_2$ (Grün) 644.
Manutekt (v. Herff, Hüssy) 417.
Margarine, Darst., Kühlvorrichtung (Naamlooze Venootschap „Ant. Jurgens") 442*. — Wassergehalt, u. gehärtete Fette (Brauer) 527.
Margol (Messner) 683.
Marmelade, u. Zn-Gefäße 1056. — Konservier., mit Hydrinsäure (Lehmann) 1179. — Unters. (Beythien, Hempel) 677; (Beythien, Hempel etc.) 1057. — Best., v. Wasser (Ronnet) 846. — Preißelbeerenmarmelade, Unters. (Solereder) 350.
Martensit, u. Fe-C-Diagramm (Broniewski) 985.
Maßanalyse, Titriereinrichtung (Kippenberger) 683. — Titrier., mit $KMnO_4$ (Brauner) 280. — Seife als Indicator (Sacher) 279. — Titrier. v. H_2S; Verss. mit H_2O_2 etc. (Enell) 842.
Massen, plastische (Jacobi-Siesmayer) 1201. — celluloidähnliche (du Pont de Nemours Powder) 246*. — wasserdichte; Brikette, Wände etc. (van Westrum) 1098*; f. Wandbekleidung (Stüwe) 1092*. — s. a.: *Asphalt.*
Massenwirkungsgesetz (Prins) 365.
Massoirinde (Griebel, Freymuth) 338.
Mastix, Sol, Gestalt (Dießelhorst, Freundlich) 45. — s. a.: *Harze.*

Materie (Dean) 784.
Mechanik, u. Akustik (Lichtenecker) 711.
Meerrettig, Zus. (Rubner) 938.
Meerwasser, Best., der H-Ionenkonz. (Prideaux) 711; v. Jod (Winkler) 275.
Megasan 417.
Mehl, Bleichen, mit NO_2 (Scheringa) 675; (Steensma) 675. — Kontrolle (Borello) 695. — $CaCl_2$-haltiges (Schlüter) 244*. — Wasserbest. (Fornet) 346. 842. — Getreidemehl, Nachw., v. Bohnenmehl (Grimaldi) 111. — Weizenmehl, Zus. der Proteine (Blish) 155; proteolyt. Enzyme (Swanson, Tague) 580; Ernährungsverss. (Hindhede) 186. — Reis- u. Weizenmehl im Brot (Lindet, Arpin etc.) 756. — s. a.: *Brot, Kartoffelmehl.*
Mekocyanin (Willstätter, Weil) 1159.
Melasse, Farbstoffgehalt (Stoltzenberg) 775. — Entzuckerung (Daude) 961. — Gär. (Kayser) 273. 853. — Nachw., in Trockenschnitzeln (Strigel, Wilcke) 772. — Zuckerrüben- u. Rohrzuckermelasse, Gehalt, an Pentosen (Pellet) 1123.
Melibiose, opt. Aktivität (Hudson) 1000.
Mellitsäure, Ag-Salz, Ammoniakat (Bruni, Levi) 640.
Membranen, halbdurchlässige, mikroskop. Struktur (Tinker) 367. — Kollodiummembranen (Walpole) 1173; (Brown) 1174; verschiedener Durchlässigkeit (Königsberger) 1102. — s. a.: *Osmose.*
Meningitis (Ferrier) 26. — Behandl. (Bamberger) 1181. — u. Flecktyphus (Babes) 340. — s. a.: *Bakterien.*
Menthol, in Zigarren (Merz & Co., Chem. Fabr.) 294*. — u. Behandl. v. Mund- u. Rachenkrankh. (Barbano) 344. — Ester, der Phthalsäure (Cohen, Woodroffe) 322.
Menthon, u. Allyljodid, u. Zn (Saizew) 387.
Menthylamin, Chlorat (Datta, Chondhury) 566.
Mercaptobenzothiazol (Rassow, Döhle) 394.
Mercaptobuttersäure (Johannson) 558.
Mercaptopropylamin, Derivv. (Mylius) 1115.
Mercaptopropylphthalaminsäureanhydrid (Mylius) 1115.
Mercaptopropylphthalimid (Mylius) 1116.
Mercaptothiazolin, u. $Hg(NO_2)_2$ (Rây) 645.
Mercoid (Messner) 683.
Mercuriäthylmercaptidnitrit (Rây) 123. 645.
Mercurichlorid, u. Fixier. v. Vitalfärbungen (Skraup) 822. — u. Meningitis (Sabato) 758. — u. Entzündung des Froschmesenteriums (Ikeda) 233. — u. Best. v. Thiosulfat in Ggw. v. Sulfit (Sander) 425. — Sublimatpastillen, Wertbest. (Walter) 283. — Verb., mit Aminoglycerin (Börner) 439*.
Mercurichromat, u. CO (Hofmann) 600.
Mercurimercaptidnitrite (Rây) 122. 644.
Mercurimethylmercaptidnitrit (Rây) 123. — Verbb. mit Alkyljodiden (Rây) 645.
Mercurioxyd, Gemisch, mit KJ oder KBr, u. Zuckerarten (Kolthoff) 694.
Mercurochlorid, Krystalle (Cesàro) 769. — Dissoziationsdruck (Smith, Calvert) 553. — u. Normalelemente (Lipscomb, Hulett) 538. — u. Exanthembildung (Becker) 513.
Merulius, s.: *Pilze.*
Mesaconsäure, Redukt., katalyt. (Böeseken) 126.
Mesitylen, Kompressibil. (Richards, Shipley) 643. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134.
Mesitylsulfochloramin (Dakin, Cohen etc.) 1048.
Mesocorydalin (Gadamer) 401.
Mesocorydalinsulfosäure (Gadamer) 401.
Messing, Korrosion, durch Seewasser (Gibbs) 36; u. Hypothese der ZnCu-Elemente (Philip) 36. — Vermessingung, galvan. (Höing) 610. — Blech (Pfretzschner) 208*.
Metallbäder, Deckschicht (van Raay) 43*.
Metalle, Allotropie (Benedicks) 374. — elektr. Leitfäh. (v. Hauer) 866. — Passivität (Isgaryschew) 211; (Bennett, Burnham) 875. — Elektronentheorie (March) 48; (Oseen) 447. — Emissionsverm. in Ultrarot, u. Bestrahlung mit ultraviol. Licht (Hörig) 369. — Nebel (Lorenz) 297. — Dämpfe, Elektrizitätsleitung u. Lichtemission (Becker) 368; Verdichtung an abgekühlten Flächen (Knudsen) 447. — dünne Schichten, Dispers. u. Absorpt. (Pogány) 370; Strahlung, ultrarote (Oseen) 447. — Ndd. an Kathoden (Nutting) 972. — Adsorptionen, an Kolloide (Elektro-Osmose) 1094*. — Diffus.; Bldg. oberflächlicher Metalllegierungen bei dem Schoopschen Metallspritzverf. (Rüst) 46. — Lsgg., feste (Thompson) 1100. — Veredlung, galvan., in wss. Lsg. (v. Deventer) 458. — Klärungsgrad etc. (Czochralski) 961. — in Flüss. eingetauchte, elektrolyt. Prozeß zur Vermeidung der Korrosion (Cumberland) 79. — u. H_2O_2-haltige Säuren (Salkowski) 374. — Aufnahme, durch die Haut (Vogt, Burckhardt) 1046. — Desinfektionswrkg. (Messerschmidt) 1054. — u. Hämolyse (Fedeli) 1038. — Wärmebehandl. (Bunzlauer Werke Lengersdorff) 533*. — Verbinden, mit Kohle (Gebr. Siemens) 621*. — Überzüge, Darst. mittels gasförmiger Druckmittel (Dinamite Nobel-Società Anonima) 965*. — Analyse (Döring) 1072. — flüchtige, Darst.; Muffelofen (Gellbach) 118*. — leicht oxydierbare, Verhinder. der Ansatzbldg. in Schmutz-

u. Transportvorrichtungen (Ges. für Elektrostahlanlagen) 291*. — Lagermetalle (Förg) 1198. — bildsame, Formänder. (Czochralski) 1113. — Schwermetalle, X-Strahlenspektr. (de Broglie) 375; Trenn. (Clarens) 348. — zweiwert., Best., als tert. Phosphate (Schoeller, Powell) 240. — Sulfide, Oxyde, Carbonate etc.; Lösl.; Fällung etc. (Wells) 840. — Verbb., organ. (Schlenk) 114*. — s. a.: *Magnetismus.*

Metallfadenlampen, spektrophotometr. Messungen (Vránek) 634.

Metalloxyde, -salze, s.: *Oxyde, Salze.*

Metallsulfide, s.: *Schwefelwasserstoff.*

Metallurgie, Bericht des Bureau of Standards (Burgess) 1082. — Schweißverff. (Schimpke) 611. — Schweißung durch Kühlung (Kaudny) 209*. — u. Kolloidchemie (Ostwald) 853.

Metanilsäurediazonaphthol, u. Bisulfitverb. (Woroshzow) 258.

Metanilsäurediazonaphthylamin, u. $NaHSO_3$ (Woroshzow) 258.

Metaphosphorsäure, Hydratisier., in Essigsäure, H_2SO_4 etc. (Balarew) 1106. — Giftwrkg. (Loew) 183.

Metasaccharopentose, Verh. gegen Zuckerreagenzien (Milius, Schoorl) 896.

Meteorismus, s.: *Darm.*

Methämoglobin, Vork., im Blut, u. Chloratvergiftungen (Feigl) 186.

Methan, Ausdehnungskoeff. (Leduc) 973. — monomolekulares, F. u. Kp. (Oddo) 372. — u. Luft, u. H; Entzünd. durch elektr. Funken (Sastry) 555. — u. Pt (Mylius, Hüttner) 436. — Zers.; Einfluß verschiedener Oberflächen (Slater) 122. — Verbrenn., durch disruptive elektr. Entladung (Thornton) 371. — Analyse, in Gemischen mit CO u. H (Hofmann) 600. — Nachw., in Wasser (Winkler) 277. — Best., in Gasolin (Burrel, Frank etc.) 855.

Methenylbisbromphenylphenylpyrazolon (Dains, O'Brien etc.) 1027.

Methenylbismethyltolylpyrazolon (Dains, O'Brien etc.) 1026.

Methenylbistolylphenylpyrazolon (Dains, O'Brien etc.) 1027.

Methoxyäthylcarbonatomethylennaphthalin (Dean, Nierenstein) 657.

Methoxyaminobenzoesäure (Friedländer) 262.

Methoxyaminonaphthol (Fischer) 809.

Methoxyanthranilsäure (Friedländer) 265.

Methoxybenzalaminophenylhydrazin, Acetylverb. (Franzen, v. Fürst) 794.

Methoxybenzalbiphenylenhydrazon (Blom) 1006.

Methoxybenzochinon (Gomberg, van Stone) 1018.

Methoxybenzolaminochinolin (Fischer, Steinhäuser etc.) 741.

Methoxybenzolaminopyridin (Fischer, Steinhäuser etc.) 740.

Methoxybenzolazonaphthol (Fischer) 809.

Methoxybenzolmethylaminopyridin (Fischer, Steinhäuser etc.) 740.

Methoxybisbenzolazonaphthol (Fischer) 809.

Methoxybromoxytriphenylcarbinol (Gomberg, van Stone) 1018.

Methoxychinolin (Fischer, Chur) 739.

Methoxychloroxytriphenylcarbinol (Gomberg, van Stone) 1018.

Methoxycyanphenylthioglykolsäure (Friedländer) 265.

Methoxydihydrobenzofulven (Courtot) 910.

Methoxydioxydiphenylmethan (Gomberg, van Stone) 1018.

Methoxydiphenoxydiphenylmethan (Gomberg, van Stone) 1018.

Methoxydiphenylnaphthochinoxalin (Fischer) 811.

Methoxyisobuttersäure, u. Nitrophenylhydrazin (Dakin) 1120.

Methoxyisocumaranon (Mosimann, Tambor) 316.

Methoxyketomethylendihydronaphthalin (Dean, Nierenstein) 657.

Methoxymethenylnaphthylendiamin, s.: *Methoxynaphthimidazol.*

Methoxymethylchinolon (Fischer, Chur) 739.

Methoxymethylendioxybenzalisocumaranon (Mosimann, Tambor) 902.

Methoxymethylennaphthalin (Dean, Nierenstein) 557.

Methoxymethylmorphin, Methyläther, Jodmethylat (Mannich) 821.

Methoxynaphthalin, Dioxim (Fischer) 809. 810.

Methoxynaphthimidazol (Fischer) 810.

Methoxynaphthochinon, Oxim (Fischer) 810.

Methoxynaphthofurazan (Fischer) 809.

Methoxynaphthol, u. Acetylverb. etc. (Fischer) 809.

Methoxynaphthophenanthrazin (Fischer) 811.

Methoxynitrosonaphthol (Fischer) 809.

Methoxyoxyphenylbenzthiazolin (Claasz) 143.

Methoxyoxythionaphthen (Friedländer) 264.

Methoxyoxythionaphthencarbonsäure (Friedländer) 265.

Methoxyoxytoluol (Majima, Okazaki) 176.

Methoxyoxytriphenylcarbinol (Gomberg, van Stone) 1018.

Methoxyphenylaminochinolincarbonsäure (Farbwerke) 707*.

Methoxyphenylbenzofulven, Spektr. (Courtot) 1024.

Methoxyphenylbenzthiazolin (Claasz) 143.
Methoxyphenyldibrombenzofulven (Courtot) 909.
Methoxyphenyldihydrobenzofulvan, s.: *Methoxyphenylindanylmethan.*
Methoxyphenyldihydrobenzofulvanol (Courtot) 908.
Methoxyphenyldihydrobenzofulven (Courtot) 908.
Methoxyphenylglyoxylsäure, Semicarbazon (Bougault) 742.
Methoxyphenylindanylmethan (Courtot) 909.
Methoxyphenylthioglykolcarbonsäure (Friedländer) 264.
Methylacetylaminodiphenylamin (Borsche, Stackmann etc.) 1006.
Methylacetylnitrodiphenylamin (Borsche, Stackmann etc.) 1006.
Methylacetylnitrophenylmalonsäure, Ester (Borsche, Stackmann etc.) 1006.
Methyladipinsäure (Harries, Neresheimer) 993.
Methyläthyl..., s. a.: *Äthylmethyl*...
Methyläthylchlorstyrol (v. Auwers) 1148.
Methyläthylketon, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Best. v. Aceton (Frankforter, Cohen) 603.
Methyläthylosotriazolcarbonsäure, Dissoz. (Oliveri-Mandalà) 579.
Methyläthylphenyläthylphenylaminoäthylammoniumjodid (Wedekind, Mayer) 11.
Methylal, u. CS_2 (Hildebrand) 1101.
Methylalanin (Fischer, v. Mechel) 378.
Methylalkohol, Vork., im Daturaöl (Ssiwolobow) 227. — Dampfdichte (Blackman) 714. —Kompressibil. (Richards, Shipley) 643. — Interferenz (Debye, Scherrer) 1105. — Viscos. (Tower) 556. — System mit Aceton, Best. (Frankforter, Cohen) 603. — u. Aldehydalkoholate (Willcox, Brunel) 1114. — Sulfosäure (Hinsberg) 485.
Methylallylphenylmethylaminopropylammoniumjodid (Wedekind, Mayer) 11.
Methylamin, Darst., aus Nitromethan (Krause) 791. — Ausdehnungskoeff. (Leduc) 973. — Verb., mit $AgClO_4$ (Bruni, Levi) 639.
Methylaminoanthrachinon, Acetylverb. (Farbwerke) 41*.
Methylaminobenzolsulfosäure (Rassow, Döhle) 396.
Methylaminoisophthalsäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Methylaminonitroanthrachinon, Acetylverb. (Farbwerke) 41*.
Methylaminoterephthalmethylestersäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Methylaminoterephthalsäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Methylaminothiophenolsulfosäure (Rassow, Döhle) 396.
Methylaminovaleriansäure (Angeli, Alessandri) 735.
Methylanilinophenazthionium, Salze (Kehrmann) 61.
Methylarsanilsäure, Nitrier. (Farbwerke) 862*. — Allylthioharnstoffverb. (Thoms) 860*.
Methylarsepedin (Zappi) 912.
Methylarsepedinoxyd (Zappi) 913.
Methylazobenzol (Stieglitz, Graham) 1131.
Methylbenzalacetophenon (Giua) 572.
Methylbenzalaminohydantoinsäure (Bailey, Mikeska) 1144.
Methylbenzalanisoylmethylmalonat (Hahn) 1012.
Methylbenzalhydantoinacetat (Johnson, Bates) 817.
Methylbenzidin, Schwefelfarbstoff daraus (Farbenfabriken) 43*.
Methylbenzophenon, Hydrazon (Staudinger, Goldstein) 884.
Methylbenzoyloxypiperidin (Emmert) 116*.
Methylbixin, Redukt. (v. Hasselt) 391.
Methylbixinozonid (Rinkes, v. Hasselt) 390.
Methylbromanthrachinonylmethylphenthiazin (Ullmann, Eiser) 733.
Methylbromoxytriphenylcarbinol (Gomberg, van Stone) 1017.
Methylbutinol (Farbenfabriken) 288*.
Methylbutylcarbinol (Willcox, Brunel) 1115.
Methylcarbäthoxytriphenylcarbinol, u. Chlorid, u. Peroxyd (Gomberg, van Stone) 1017.
Methylchloracetophenon (Borsche, Stackmann etc.) 1005.
Methylchlorid, Darst., aus Methan (Hochstetter) 39*. — Ausdehnungskoeff. (Leduc) 973.
Methylchloroxytriphenylcarbinol (Gomberg, van Stone) 1018.
Methylchlorphenylhydrazin (Charrier) 575.
Methylcumaron (Farbenfabriken) 618*.
Methylcyanosotriazol, Dissoz. (Oliveri-Mandalà) 578.
Methylcyclohexan, u. S (Friedmann) 485.
Methylcyclohexenon, u. Ozon; Ozonidperoxyd (Harries, Neresheimer) 993.
Methyldianisylpyrylchlorid (Dilthey) 1030.
Methyldichloranilin (Bülow, Neber) 999.
Methyldichlormethylbenzylcyclohexadienol (v. Auwers) 1148.
Methyldichlormethylcyclohexadienon (v. Auwers) 1149. — u. C_3H_7MgJ etc. (v. Auwers) 1147.
Methyldichlormethylisopropylcyclohexenon (v. Auwers) 1149.
Methyldichlormethylpropylcyclohexadienol (v. Auwers) 1147.

Methyldichlorphenyldihydrothebain (Freund, Speyer) 330.
Methyldihydrobenzofulvanol (Courtot) 908.
Methyldihydrobenzofulven (Courtot) 908.
Methyldihydroindol (v. Braun, Neumann) 181.
Methyldihydropyridinphenylimid, s.: *Benzolimidomethyldihydropyridin.*
Methyldiketohydrinden, Derivv. (v. Braun, Heider) 177.
Methyldiphenoxydiphenylmethan (Gomberg, van Stone) 1017.
Methyldiphenylcarbinol (Stadnikow) 388.
Methyldiphenyldiazomethan, s.: *Tolylphenyldiazomethan.*
Methyldiphenylpyridin (Dilthey) 1029.
Methylditolylcarbinol (Paal) 651.
Methylemetin, Dijodmethylat (Karrer) 923.
Methylenblau, u. Phenoxacetharzsäuren (Cohn) 1150. — u. Vitalfärbung (Skraup) 822. — u. Harn (Boit) 1195. — Phenylderivv. (Kehrmann) 60.
Methylendinaphthoxacetsäure (Cohn) 1150.
Methylendioxyphenylbenzofulven (Courtot) 1024.
Methylformindichromat, s.: *Chromoform.*
Methylglucosid, osmot. Druck (Berkeley, Hartley) 712. — u. Leukocyten (Levene, Meyer) 152.
Methylguanidin (Ewins) 1126.
Methylhomovanillin (Harries, Adam) 12.
Methylhydrazobenzol (Stieglitz, Graham) 1130.
Methyliminodiessigsäure (Dubsky) 62; (Franchimont, Dubsky) 377.
Methylisatin (Kaufmann, Rothlin etc.) 1164.
Methylisobutylcarbinol (Willcox, Brunel) 1115.
Methylisopropylcarbinol (Willcox, Brunel) 1115.
Methylisoxazolon, Dissoz. (Oliveri-Mandalà) 578.
Methyljodid, Dampfdichte (Blackman) 714. — Additionsprodd., mit Diphenäthylthiocarbamiden (Ohlsson) 315.
Methylkairolin, u. CH_2O (v. Braun) 54.
Methylkairolincarbonsäure, $PtCl_4$-Salz (v. Braun) 55.
Methylketol, u. Licht (Oddo) 577.
Methylleucin (Fischer, v. Mechel) 378.
Methylmandelsäure (v. Auwers) 1149.
Methylmercaptan (Ohlsson) 316.
Methylmethoxybenzochinon (Majima, Okazaki) 175.
Methylmethoxyhydrochinon (Majima, Okazaki) 176.
Methylmethoxypropenylcumaron (Farbenfabriken) 618*.
Methylnaphthalin, u. S (Friedmann) 181.
Methylnitrit, Umwandl., in Nitromethan (Neogi, Chowdhuri) 996.
Methylnitrobenzoyloxypiperidin (Emmert) 116*.
Methylnitrobrombenzoesäure, Nitril (Borsche, Stackmann etc.) 1005.
Methylnitrochloracetophenon (Borsche, Stackmann etc.) 1005.
Methylnitrocyanphenylmalonsäure, Ester (Borsche, Stackmann etc.) 1005.
Methylnitronaphthalin, u. Oxalsäureester (Mayer, Oppenheimer) 812.
Methylnitrophenylbromvalerophenon (Kohler) 799.
Methylnitrophenylvalerophenon (Kohler) 799.
Methylnitropiperidinoacetophenon (Borsche, Stackmann etc.) 1006.
Methylochebulinsäure (Fischer, Bergmann) 135.
Methylorange, Spektr. (Weigert) 450. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — Verh. gegen Säuren u. Basen (Kolthoff) 277. 955.
Methylosotriazolcarbonsäure, Dissoz. (Oliveri-Mandalà) 578.
Methyloxypiperidin, u. Phenylurethan (Emmert) 116*.
Methyloxytetraphenylmethan (Gomberg, van Stone) 1017.
Methyloxytriphenylcarbinol (Gomberg, van Stone) 1017.
Methylphenazoniumjodid (Kehrmann) 86; (Hantzsch) 901.
Methylphenyl..., s. a.: *Phenylmethyl...*
Methylphenylacridol, u. SO_2 (Hantzsch) 818.
Methylphenylacridoniumsulfit, Chromoisomerie (Hantzsch) 818.
Methylphenylalanin (Fischer, v. Mechel) 378.
Methylphenylallylmethylphenylaminopropylammoniumjodid (Wedekind, Mayer) 11.
Methylphenylamidoketoanilidomethylentetrahydrothiazol (Dains, Stephenson) 1162.
Methylphenylanisoyltrimethylendicarbonsäure (Hahn) 1012.
Methylphenylcarbinol, u. Camphersäureanhydrid (Mascarelli) 15.
Methylphenylcarbonat, Nitrier. (Hoeflake) 383.
Methylphenylchlorstyrol (v. Auwers) 1148.
Methylphenylcyanbenzimidazol (Borsche, Stackmann etc.) 1004.
Methylphenylglyoxalin (Diels, Schleich) 393.
Methylphenylhydrozimtsäure (de Fazi) 14.
Methylphenylindon (de Fazi) 574.
Methylphenylzimtsäure (de Fazi) 14.
Methylpropylcarbinol, u. Aldehydalkoholate (Willcox, Brunel) 1115.

Methylpyridon, Redukt. (Emmert) 116*. — u. Pikronolat, u. Pikrat etc.; Verb., mit Hydrochinon etc. (Fischer, Chur) 738.
Methylpyrogallol (Majima, Okazaki) 177.
Methylrot, u. Best. der H-Ionenkonz. (Clark, Lubs) 1068. — u. Best. der Härte in Wasser (Kay, Newlands) 346.
Methylsalicylsäure, Hg-Verb. (Reutter) 12.
Methylschwefelsäure, K-Salz, Verseifungsgeschwind., u. Autokatalyse (Zawidzki, Zaykowski) 719.
Methylsphingosin (Rosenheim) 1172.
Methylsulfat, u. Oxycholesterin (Rosenheim) 1192.
Methylsulfurylindoxyl (Claasz) 492.
Methylterephthalmethylestersäure (Wegscheider) 571.
Methyltetrahydronaphthylamin(Waser)262.
Methyltetraoxyanthrachinon (Dimroth, Fick) 136; (Seel, Kelber) 1152.
Methyltetrazolcarbonsäure, Dissoz. (Oliveri-Mandalà) 578.
Methylthiazolin (Gabriel) 1162.
Methylthiolkohlensäure,Iminoester (Knorr) 564.
Methyltoluchinolon (Fischer, Guthmann) 739.
Methyltoluidinsulfosäure (Rassow, Reim) 396. 398.
Methyltolyl..., s. a.: *Tolylmethyl...*
Methyltolylhydrazin (Charrier) 575.
Methyltolyloxypiperidin (Emmert) 116*.
Methyltriazolazonaphthol (Morgan, Reilly) 143.
Methyltriazolisodiazohydroxyd (Morgan, Reilly) 143.
Methyltribromtetraoxyanthrachinon (Dimroth, Fick) 137.
Methyltrioxyanthrachinon (Dimroth, Fick) 136.
Methylviolett, u. Phenoxacetharzsäuren (Cohn) 1150. — als Indicator, u. Salze (Kolthoff) 277.
Methylxanthogensäure, Salze, u. Pyridin (Dubsky) 218.
Methylxanthogenschwefligsäureanhydrid (Richter) 91.
Methylyohimboasäure (Spiegel, Corell) 60.
Miciuratu, s.: *Milch.*
Microbin (Mannich) 414.
Mikrochemie, Methoden (Emich) 1069.
Mikroorganismen, v. Brauereibetrieben (Lindner) 961. — in vernarbten Wunden (Lecène, Frouin) 342; (Lesné, Phocas) 679. — farbstofferzeugende, im Käse (Dalla Torre) 102. — Protisten, Vitalfärbung mit einfachsten Farbstoffen (Skraup) 822. — Anaeroben, Züchtung, u. N (Jaiser) 933. — s. a.: *Bakterien, Enzyme, Hefen, Malaria, Pilze, Sterilisation, Trypanosomen etc.*
Mikroskopie, petrograph., Anwend., in der Analyse (Wright) 1071.
Milch, Milchfehler (Teichert) 508. — Sauerwerden (van Slyke, Bosworth) 745. — Pasteurisier. (Pritzker) 274. — Sterilis. (Patzschke) 194. — Mikroflora (Düggeli) 194. — Bakterienprotease (Swiatopelk-Zawadzki) 828. — u. Fütterung (Turner, Shaw etc.) 337. — u. Tuberkulose (Köhlisch) 154. — Injekt., u. Typhus (Saxl) 680. — Infekt. durch Typhusbaktt. (Trillat, Fouassier) 412; durch Trypanosomen (Lanfranchi) 98. — Unters. (Müller) 509; (Beythien, Hempel) 676. — Peptonprobe (Serkowski) 1194. — Nachw., der Wässerung, u. Gefrierp. (Monier-Williams) 773; molekul. Konz. (Mathieu) 847. — Analyse, u. Bewertung (Porcher) 835; Best. v. Trockenrückstand u. Gesamt-N (Meillère) 772. — Best., v. HNO_3 (Tillmans, Schneehagen) 348; des Fettes, App. (Kippenberger) 863. — entrahmte (Bordas) 834. — des Menschen, der Kuh u. der Ziege (Bosworth, van Slyke) 745. — der Ziegen, Darst. v. Casein (Bosworth, van Slyke) 745; lösl. u. unlösl. Verbb. (Bosworth, van Slyke) 745. — „Laben raieb" u. „Miciuratu" (Sanna) 101. — s. a.: *Butter, Käse, Lab.*
Milch..., s. a.: *Lact...*
Milchbakterien, s.: *Bakterien*
Milchsäure, Darst. (Landau) 861*. — Extraktion (Ohlsson) 172; aus wss. Lsg. (Pinnow) 954. — u. elektr. Leitfäh. der Borsäure (Böeseken, Hansen etc.) 169. — u. photochem. Redukt. v. Benzophenon (Cohen) 480. — u. Nitrophenylhydrazin (Dakin) 1120. — Ausscheid., bei Meningitis (Lindner, v. Moraczewski) 592. — u. Blut (Momose) 1175. — Best., in Wein (Sericano) 696. — s. a.: *Stoffwechsel.*
Milchsäurealdehyd, Verh. gegen Zuckerreagenzien (Milius, Schoorl) 896.
Milchsaft, zuckerhaltige Saftflüsse, Mikrobenflora (Lindner) 613. — milchsaftähnliche Bauchwassersuchtflüss. (Patein) 105.
Milchzucker, s.: *Lactose.*
Milz, Schwellung, u. Diazo-, u. Urochromogenreakt. (Stalling) 157.
Mineralboden, s.: *Boden.*
Mineralien, Färbung, durch Ra-Strahlen (Doelter) 1063. — v. Columbien (Bauer) 1186. — Mährens (Salomon) 1065. — v. Madagaskar (Ungemach) 769; (Waites) 1186. — der Türkei (Doelter) 108. — radioaktive, in Bayern (Henrich) 689. — s. a.: *Gesteine.*
Mineralöl, Flüssighalten v. Naphthalin darin (de Cosmo, Quinaux) 43*. — Ver-

wend., als Bratfett (Klostermann, Scholta) 1178. — Analyse u. Industrie (Singer) 777. — u. Teeröl etc.; Verfestigung der Emulsionsmassen (Chem. Fabr. Albert, Berend) 1093*.
Mischkrystalle, s.: *Krystalle.*
Mischungen s.: *Flüssigkeitsgemische, Phasenlehre.*
Möhren, Zus. (Rubner) 938. — Verdaulichkeit der Zellmembran (Rubner) 939.
Mörtel, Kalkmörtel (Olschewsky) 210*. — Trockenmörtel, aus Kalk u. Sand, Verbesserung (Mörtelwerk „Jolit") 362*.
Mohn, Farbstoffe (Willstätter, Heil) 1158.
Moleküle, Bldg., u. Atombau (Richarz) 299. — Struktur (Lewis) 535; (Ramsay) 536. — Bohrsches Modell (Wolfke) 366. — Kreiseleigenschaften (Krüger) 443. — u. Krystalle (Fock) 768.
Molekulargewicht, v. Gasen, Best., App. (Trinkwalter) 363.
Molekularvolumen, v. organ. Verbb., u. Doppelbindung (Le Bas) 1100.
Molybdän, Magnetismus (Gans) 300. — X-Strahlenspektr. (de Broglie) 723. — Nachw. (Moir) 1192. — Drähte, Einschmelzen in Quarzglas (Podszus) 623*. — Verbb., fünfwert. (Barbieri) 724.
Molybdäncarbid (Voigtländer, Lohmann) 114*.
Molybdännatrium . . ., s.: *Natriummolybdän . . .*
Molybdänsäure, Wiedergewinn., bei Phosphorsäurebestst. (Friedrich) 601. 772; (Stamm) 771; (Rubricius) 772. — Polymolybdänate (Rosenheim) 987.
Molybdänsäurecupriate (Rosenheim) 989.
Molybdänsäurekobaltoate (Rosenheim) 988.
Molybdänsäuremanganate (Rosenheim) 989.
Molybdänsäurenickeloate (Rosenheim) 988.
Molybdänsäurestannate (Rosenheim) 989.
Molybdänsemipentasulfid (Mawrow, Nikolow) 459.
Molybdänsilicid (Wedekind, Pintsch) 706*.
Molybdänsulfide (Mawrow, Nikolow) 459.
Molybdänyl, Radikal, in fünfwert. Molybdänverbb. (Barbieri) 724.
Molybdyl, Radikal, in Molybdänverbb. (Barbieri) 724.
Monoazofarbstoffe, s.: *Azofarbstoffe.*
Montanol, u. Acetat (Grün, Ulbrich) 403.
Montanon (Grün, Ulbrich) 402.
Montansäure (Grün, Ulbrich) 403.
Montansäureketon, s.: *Montanon.*
Montanwachs (Grün, Ulbrich) 402. — Extrakt., aus Kohlen (Fischer, Gluud) 1090.
Montmorillonit (Leitmeier) 422.
Moor, therapeutisch wirksame Bestandteile (Kobert, Triller) 338. — s. a.: *Boden.*
Moorboden, s.: *Boden.*
Morcheln, Giftigkeit (Umber) 102; (Henius) 511.
Morphin, opt. Eigenschaften (Wright) 1071. — u. Titansäure (Denigès) 959. — u. Phenoxacetharzsäuren (Cohn) 1150. — Gewöhnung (Myers) 831. — Wrkg., periphere (Macht, Johnson etc.) 831. — u. Entzündung des Froschmesenteriums (Ikeda) 233. — Prüf. (François, Luce) 34. — Unterscheid., v. Kodein (Tunmann) 35. — Best., in Organen (Homberger, Munch) 1193. — Methylderivv.; Dimethyläther, Methoxymethyläther etc. (Mannich) 820.
Morphinoxyd (Mannich) 821.
Morphintetrajodid, u. Nachw. v. Morphin (Tunmann) 35.
Most, Gehalt, an Weinsäure (Baragiola, Schuppli) 1179. — Beurteilung (Mensio) 112. — der Nahe, des Glans, des Rheingaues, der Lahn, des Rheins, des Mains (Stern) 756.
Mostäpfel, Vergär. (Saillard) 79.
Mucin, Vork., im Pferdeharn (Sahlstedt) 186.
Muconsäure, Konfiguration (Behrend) 250. — Redukt., katalyt. (Böeseken) 126.
Mühlen, f. Harze, Seifenpulver etc. 1099.
Mühlsteine, künstl. (Erste Fabrik künstlicher Mühlsteine etc.) 624*.
Muscarin, u. Sacralnerven (Macht) 505.
Muscovit (Boeke) 687.
Muskeln, Physiol. (Camis) 68. — osmot. u. kolloid. Eigenschaften (Winterstein) 269. — u. Curare (Paton, Findlay) 149. — u. Cocain (Weiler) 505. — u. Totenstarre (Wacker) 270. 1039. — Tonus, Kreatingehalt, u. Erregung, u. Wärmeregulation (Riesser) 1039. — entnervte (Langley) 668. — Best., v. Kreatin (Baumann, Ingvaldsen) 1079; v. Protein (Janney) 1040. — Extraktivstoffe; Unters. der N-Verteilung (Smorodinzew) 21. — warmblütiger Tiere; Zwerchfell (Bottazzi) 97. 269. 746. — v. Kaninchen, Reduktasewrkg. (Harden, Norris) 1040.
Mutterkorn, Präp. (Oppenheim) 1062.
Myristicin, Ozonid (Harries, Adam) 13.
Myristinsäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1141.
Myrosin, Vork., in der Hefe (Bokorny) 410. 586.
Myrrha, u. Behandl. v. Mund- u. Rachenkrankh. (Barbano) 344.
Myrtillidin (Willstätter, Zollinger) 1156.
Myrtillin (Willstätter, Zollinger) 1156.

Nährböden, feste, für Bakterien, Verwend. v. Kartoffelwasser (Gaehtgens) 191. — aus Agar, Erneuerung (Kuhn, Jost) 934.

— Choleranährböden, elektive (Seiffert, Bamberger) 23. — s. a.: *Bakterien.*
Nahrungsmittel, Chemie (Rühle) 25. — u. der Krieg (Thoms) 193; (Kühl) 193; (Seel) 508. — Gehalt, an Metallen (Roth) 1177. — Ökonomie (Lusk) 664. — Calorienwert, Zus. (v. Sigmond, Vuk) 835. — Nährwert (König) 507; (Seel, Eble) 507. — Gefrieren, in Salzlsgg. (Ottesen) 782*. — u. Genußmittel (Kuttenkeuler) 1056; künstl. Färbung (Spaeth) 274. — u. Zn-Gefäße (Fendler) 1055. — Liebesgaben (Rühle) 1177. — pflanzliche, Kochen (Williams) 338. — Verwend., v. Blut (Salkowski) 70; v. Flechten (Hesse) 415. — Unters. (Kossowicz) 414; des Dresdener Amtes (Beythien, Hempel) 676. — Best., v. NaCl (Filippo, Adriani) 428; der Alkalität u. der Phosphorsäure in der Asche (Kolthoff) 692. — Ersatzmittel (Fendler, Schikorra etc.) 676; (Benz) 836. — s. a.: *Ernährung, Fette, Futter . . ., Gemüse etc.*
Naphtha, s.: *Petroleum.*
Naphthalin, Lösl. in NH_3; Best. als Pikrat (Hilpert) 1025. — Verdampfung, in Kohlengas (Thomas) 358. — u. Königswasser (Datta, Fernandes) 1134; (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Pt (Mylius, Hüttner) 436. — Flüssighalten, im Gemisch mit Mineralöl (de Cosmo, Quinaux) 43*. — wasserlösl. Kondensationsprodd. daraus (Badische) 207*.
Naphthalinsäure, Thermoisomeris., α- u. β-Ester (Miller) 227.
Naphthalinsulfoaminoäthansulfosäure, s.: *Naphthalinsulfotaurin.*
Naphthalinsulfochloramid (Dakin, Cohen etc.) 1048.
Naphthalinsulfosäure, u. Formaldehyd (Badische) 207*. — Al-Salz (Dubsky) 218. — Chloride (Farbwerke) 81*.
Naphthalinsulfotaurin (Bergell) 877.
Naphthene, u. S (Friedmann) 485.
Naphthocinchoninsäure, Derivv., aus aliphat. Aldehyden (Harries, Oppenheim) 992.
Naphthoesäure, Salze, Hydrotropie (Neuberg) 970. — Nitril, Verseif., mit H_2O_2 (Dubsky) 226.
Naphthol, u. $NaHSO_3$ (Woroshzow) 257. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Pyridindiazotat (Tschitschibabin, Rjasanzew) 229. — Bi-Verb., Analyse (Murray) 241. — u. Cinnamalacetophenon (Giua) 573. — Acetate (Kendall, Moore) 976. — Kondensationsprodd. (Deutsch-Koloniale Gerb- u. Farbstoff-Ges.) 290*.
Naphtholazoanilin, u. $NaHSO_3$ (Woroshzow) 261.
Naphtholazonaphtholpropyläther (Charrier) 389.
Naphtholazothiobiazolthiomethan (Busch) 729.
Naphtholbenzylamin, u. Chlorbenzal-, u. Dichlorbenzalverb. etc. (Betti, Conestabile) 480. — Cinnamolverb. etc. (Betti) 481.
Naphtholdisazoanilin, u. Bisulfitverb. (Woroshzow) 261.
Naphtholdisulfosäure, u. diazotierter Aminophenyläther (Jones, Cook) 1009.
Naphtholisosulfid (Hinsberg) 484.
Naphtholisosulfon (Hinsberg) 483. 485.
Naphtholisosulfoxyd (Hinsberg) 484.
Naphtholsulfid (Hinsberg) 482. 484.
Naphtholsulfon (Hinsberg) 482.
Naphtholsulfosäure, Bisulfitverbb. (Woroshzow) 258.
Naphtholsulfoxyd (Hinsberg) 484.
Naphthoxacetsäure, u. CH_2O (Cohn) 1150.
Naphthoxthinsulfon (Hinsberg) 482.
Naphthsultam (Zincke) 804.
Naphthsultamchinon (Zincke) 804.
Naphthsultamhydrochinon, s.: *Oxynaphthsultam.*
Naphthsultamphenazin (Zincke) 807.
Naphthylamin, u. $NaHSO_3$ (Woroshzow) 257.
Naphthylaminoacetaminochlorbenzochinon (Farbwerke) 118*.
Naphthylaminoaminochlorbenzochinon, u. Acetylverb. (Farbwerke) 118*.
Naphthylaminonaphthylaminochlorchinon (Farbwerke) 118*.
Naphthylaminrot, u. Vitalfärbung (Skraup) 823.
Naphthylaminsulfosäure, Bisulfitverbb. (Woroshzow) 258.
Naphthylazonaphthol, Äthyläther, Nitrat, (Charrier) 655.
Naphthylendiamin, u. $NaHSO_3$ (Woroshzow) 258.
Naphthylessigsäure (Mayer, Oppenheimer) 812.
Naphthylphenacylamin (Almström) 141.
Naphthylphenylacetyloxypyrrol (Almström) 141.
Naphthylphenylpyrrolon (Almström) 141.
Narcein (Woroshzow) 259. — Dissoz.-Konstante (v. Weisse, Meyer-Lévy) 1030. — Wrkg., periphere (Macht, Johnson etc.) 831.
Narcissus pseudonarcissus (Keegan) 1166.
Nargol (Messner) 683.
Naringenin (Mosimann, Tambor) 734.
Narkophin (Pollack) 762.
Narkose (Höber) 585. — u. Permeabilität (Winterstein) 270. — mit Äther, u. Herz,

u. Kreislauf (Schram, van Leeuwen etc.) 670. — Isopral-Äthernarkose (Dieterich) 513. — Urethannarkose, u. Respirationsstoffwechsel (Henriques) 68.
Narkotica, Adsorpt. an Gele (Somogyi) 1049. — u. Herz (Ruttgers) 1043.
Narkotin, Wrkg., periphere (Macht, Johnson etc.) 831; u. Emetin (Pick, Wasicky) 832.
Nataloin, Acetylverbb. (Léger) 92.
Natrium, Spektr. (Meißner) 634. — Röntgenspektr. (Siegbahn, Stenström) 549.
Natriumarseniat, Best., in Granules (François, Lasausse) 775.
Natriumazid, Zers. (Tiede) 637.
Natriumbromid, u. Respirationsstoffwechsel (Henriques) 69.
Natriumcarbonat, Rückstände der Leblancindustrie, als S-Quelle (Jurisch) 355.
Natriumchlorid, Röntgenogramm (Rinne) 543. — Krystalle, Koordinationszahl (Pfeiffer) 839. — Krystallis.; Skelette u. Dentrite; disperse Systeme (v. Weimarn) 369. 370. — Lsgg., isotonische, mit Blutserum (Zotier) 679. — u. Pflanzen (Vageler) 30. — Infusionen, u. Typhus (Galambos) 680. — u. C; Best., in Nahrungsmitteln (Filippo, Adriani) 428. — Steinsalz, Symmetrie (v. Rosický) 1063; X-Strahlenspektr. (Cermak) 866; Raumgittermessungen mittels Röntgenstrahlen (Wagner) 2.
Natriumdicarbonat, im Vichysalz; u. Phenolphthalein (Mallat) 754. — u. Blut (Momose) 1175.
Natriumdimolybdänat (Rosenheim) 988.
Natriumdisulfit, u. Azofarbstoffe (Woroshzow) 256.
Natriumfluorid, Verb., mit AlF_3 (Humann, Teisler) 616*.
Natriumgadolinium . . ., s.: *Gadoliniumnatrium . . .*
Natriumhydroxyd, Osmose (Bartell, Hocker) 630. — Lösl., in flüss. NH_3 (Skossarewsky, Tchitchinadzé) 547.
Natriumhypochlorit, u. Sterilis. v. Trinkwasser (Ferrand) 414; (Penau) 674.
Natriumhyponitrit, Molekularvol. (Rây, Rajendralal De) 169.
Natriumhyposulfit, Nachw., in javellisiertem Wasser (Golse) 754.
Natriumjodid, u. Respirationsstoffwechsel (Henriques) 69. — Verbb., mit SO_2 (Ephraim, Kornblum) 721.
Natriumkobaltihexamminsubphosphat, s.: *Kobalt.*
Natriumkobaltparawolframat (Rosenheim) 989.
Natriumkupferparawolframat (Rosenheim) 989.
Natriummolybdänsubphosphat (Müller) 787.
Natriumnickelparawolframat (Rosenheim) 989.
Natriumnitrat, Krystalle, Konfiguration (Pfeiffer) 839. — Osmose (Bartell, Hocker) 630. — u. Respirationsstoffwechsel (Henriques) 69.
Natriumoxyd, u. O (Milbauer) 1111.
Natriumparamolybdänat (Rosenheim) 988.
Natriumparawolframat (Rosenheim) 989.
Natriumpermutit, s.: *Permutit.*
Natriumphosphat, u. Respirationsstoffwechsel (Henriques) 69. — Dinatriumphosphat, Umwandl., in Pyrophosphat (Balarew) 1107.
Natriumpolyvanadinat (Rosenheim) 990.
Natriumpyrophosphat, Bldg., aus Na_2HPO_4 (Balarew) 1107.
Natriumsubphosphat (Müller) 786.
Natriumsulfat, Umwandl. (Jänecke) 547. — offizinelles (Carles) 29. — u. Oxalsäure (Kohn-Abrest) 791. — u. Leimen v. Papier (Haas) 529. — u. Respirationsstoffwechsel (Henriques) 69.
Natriumthiosulfat, u. Cl (Self) 248. — s. a.: *Thioschwefelsäure.*
Natriumtrimolybdänat (Rosenheim) 988.
Natriumvanadinat, u. Knallgaskatalyse an Pt-Pd-Kontakten etc. (Hofmann, Ebert) 983.
Natryl 418.
Naturgas, s. a.: *Gasolin.*
Nebennieren, fötale, Vork., v. Adrenalin (Lewis) 745. — s. a.: *Adrenalin.*
Nebenvalenz, s.: *Valenz.*
Nelkenöl, Ersatz (Mayer) 1069.
Neodym, Trenn., v. Dysprosium, Holmium etc. (James, Willand) 985.
Neodymkobalticyanid, s.: *Kobalticyanwasserstoff.*
Neoplasmen, s.: *Tumor.*
Neosalvarsan, Injekt. (Young) 1175. — u. Malaria (Stein) 681.
Nephritis, Eosinophilie (Bernhardt) 591.
Nepodin (Keegan) 1166.
Neradol, Nachw., in Leder, Oxyazoreakt., Indophenolreakt. (Seel, Sander) 1080.
Nervagenin (Messner) 683.
Nervagin 418.
Nerven, System (Langley) 186. — u. Opiumalkaloide (Macht, Johnson etc.) 831. — Erregung, u. Kreatingehalt der Muskeln (Riesser) 1039. — antagonistische; Wrkg. v. Giften (Ruttgers) 1043. — Gewebe, Färbung (Pötter) 424; Eigenschaften der Nervenflüss. (Bottazzi, Craifaleanu) 97. — Nervenzentren, therm. Vorgänge (Baglioni) 151. 501. 583. 749. — Neurosen u. Psychosen toxi-digestiven Ursprungs (Grandjean-Hirter) 1181.

Neurosen, s.: *Nerven.*
Neutralrot, u. Vitalfärbung (Skraup) 822.
Neutralsalze, s.: *Salze.*
Nickel, Vork., in gediegenem Pt (de Rubies) 460. — Hall- u. Corbinoeffekt (Chapman) 868. — Polarisation, u. Alkohole (Isgaryschew) 212. — als Reduktionskatalysator (v. Thieme, Geitel) 244*. — Adsorpt., an SiO_2; Verwend. als Katalysator (Elektro-Osmose) 1094*. — u. Redukt., v. Fetten (Normann) 853; v. organ. Verbb.; Wrkg. v. Kontaktgiften (Kelber) 720. — u. H_2O_2-haltige Säuren (Salkowski) 374. — u. Ersatz des Hlg. in arom. Verbb. durch NH_2 (Wibaut) 380. — Nachw., in Co-Salzen (Middleton, Miller) 1072; in Hartfetten (v. Leent) 527. — Best., titrimetr. (Schoeller, Powell) 240. — Trenn., v. Cu; Rösten v. Cu-Ni-Steinen (Kern, Merris) 1198. — Abscheid., elektrolyt., aus der Chloridlsg. (Riedel) 553. — Salze, innere, der Salicylsäure (Barbieri) 1011.
Nickelammonium . . ., s.: *Ammoniumnickel . . .*
Nickelborat, Verwend. zur katalyt. Hydrogenisation v. Fetten (Schönfeld) 285.
Nickelcadmium . . ., s.: *Cadmiumnickel . . .*
Nickelchlorid, Hydrat, Dampfdruck, (Derby, Yngve) 1111.
Nickellichtbogen, s.: *Lichtbogen.*
Nickelnatrium . . ., s. a.: *Natriumnickel . . .*
Nickeloxyd, u. Redukt. v. Fetten (Ölverwertung) 208*; (Normann) 853.
Nickeloxydul, u. O; u. $Cr(OH)_3$ (Milbauer) 1111. — u. Redukt. v. Fetten (Ölverwertung) 208*. — u. Urease (Jacoby) 833.
Nickelseleniat, Röntgenogramm (Haga, Jaeger) 450. 451.
Nickelstahl, s.: *Stahl.*
Nickelsuboxyd, u. Fetthärtung (Siegmund) 526. 703; (Frerichs) 962; (Normann) 962.
Nickelsubsulfid (Kern, Merris) 1198.
Nickelsulfat, Röntgenogramm (Haga, Jaeger) 450. 451.
Nickelsulfid, u. CuO (Kern, Merris) 1198.
Nicotin, Gehalt, v. Tabak (Brezina) 275. — Gehaltsverminderung in Tabak (Kraus) 624*. — Wrkg. (Ikeda) 188. — u. Ureter (Macht) 233. — Best., in Tabak (Kissling) 524.
Niederschläge, rhythmische Fällungen (Köhler) 864.
Nieren, u. Kohlenhydrate (Cosentino) 511. — Ausscheid., v. Wasser (Haldane, Priestley) 667; (Priestley) 667. — der Katzen, Fettinfiltration (Mottram) 829.
Nilblau, u. Vitalfärbung (Skraup) 822.
Nilotan 418.
Niobium, X-Strahlenspektr. (de Broglie) 723. — Mineralien, in Madagaskar (Waites) 1186. — Analyse (Moir) 1191.
Niobpentoxyd, Redukt., bei hohen Drucken (Newbery, Pring) 52.
Nirvanol (Wernecke) 1062.
Nitra . . ., s. a.: *Nitroa . . .*
Nitrile, Darst. (Akt. Ges. für Anilin-Fabr.) 288*.
Nitriloacetonitril (Dubsky) 63.
Nitrilotriacetamid (Dubsky) 63.
Nitrite, s.: *Salpetrige Säure.*
Nitroäthan (Krause) 861*. — Redukt., durch Fe u. HCl (Krause) 790.
Nitroäthylcarbazol (Farbwerke) 620*.
Nitroalizarin (Farbwerke) 621*.
Nitroalkylaminoanthrachinone (Farbwerke) 41*.
Nitroamino . . ., s. a.: *Aminonitro . . .*
Nitroaminobenzoesäure, u. Nitril (Borsche, Stackmann etc.) 1005.
Nitroaminobenzolsulfosäure (Farbenfabriken) 780*.
Nitroaminochinolin (Fischer, Guthmann) 740.
Nitroaminomethoxynaphthalin (Fischer) 811.
Nitroaminoxanthon (Dhar) 1163.
Nitroanilin, (Datta, Chatterjee) 1134. — u. diazotierter Aminophenyläther (Jones, Cook) 1009.
Nitroanilindiazodiphenylamin, u. $NaHSO_3$ (Woroshzow) 261.
Nitroanilinophenanthrenchinon (Mukherjee, Watson) 658.
Nitroanilinophenanthrenchinonsulfosäure (Mukherjee, Watson) 658.
Nitroanthron, Überführ. in Alizarin (Chem. Fabr. Griesheim) 117*.
Nitrobenzalaminobenzylanilin (Reich, Ghazarian) 738; (Reich) 738.
Nitrobenzalaminomethoxynaphthalin (Fischer) 811.
Nitrobenzalbiphenylenhydrazon (Blom) 1006.
Nitrobenzaldehyd, u. Acenaphthen (deFazi) 568. — Oxime (Brady, Dunn) 1136. — Bromtolylhydrazon (Chattaway, Hodgson) 472. — Dibrom- u. Dichlorphenylhydrazon (Chattaway, Ellington) 473. — Phenylhydrazon, Tribromphenylhydrazon (Ciusa, Vecchiotti) 476.
Nitrobenzchlorbromanilid (Chattaway, Clemo) 8.
Nitrobenzdibromanilid (Chattaway, Clemo) 8.
Nitrobenzdichloranilid (Chattaway, Clemo) 8.
Nitrobenzoesäure, Cholesterylester (Dorée, Orange) 84.
Nitrobenzol, Dichte etc. (Bramley) 128. — Oxim (Angeli) 898.
Nitrobenzolazoanthranol (Sircar) 1130.
Nitrobenzolazoanthrol (Sircar) 1129.

Nitrobenzolazodioxynaphthalin (Fischer) 809.
Nitrobenzolazonaphthol, Spektr. (Sircar) 1129.
Nitrobenzolazonaphtholcarbonsäure (Sircar) 1129.
Nitrobenzolazooxymethoxynaphthalin (Fischer) 810.
Nitrobenzolazophenol, Spektr. (Sircar)1129.
Nitrobenzolazosalicylsäure, Spektr. (Sircar) 1129.
Nitrobenzolazotetrahydronaphthol (Sircar) 1129.
Nitrobenzolsulfosäure, Chlorid, Zers., photochem. (Olivier) 1131.
Nitrobenzoylmandelsäure, Amid (Albert) 384.
Nitrobenzoylphenylessigsäure (Borsche, Stackmann etc.) 1006.
Nitrobenzylalkohol, u. HBr (Norris, Watt etc.) 557.
Nitrobenzylbromid (Norris, Watt etc.) 557; (Opolski, Kowalski etc.) 903.
Nitrobromacetophenon (Borsche, Stackmann etc.) 1005.
Nitrobrombenzoesäure, Nitril (Borsche, Stackmann etc.) 1003.
Nitrobrombenzophenon (Borsche, Stackmann etc.) 1006.
Nitrobromzimtsäure, u. KOH (Reich, Xienzopolska) 321.
Nitrocarbazol (Farbwerke) 619*.
Nitrocarbostyril (Fischer, Guthmann) 740.
Nitrocarboxyphenylaceton, s.: *Acetonylnitrobenzoesäure.*
Nitrocarboxyphenylessigsäure (Borsche, Stackmann etc.) 1004.
Nitrocellulose, Darst., u. Phosphorsäure (Hofmann, Josephy) 113*. — celluloidähnliche Massen daraus (du Pont de Nemours Powder) 246*.
Nitrochloranilin, u. Acetylverb. (Lobry de Bruyn) 1128.
Nitrochlorbenzolarsinsäure (Boehringer) 82*.
Nitrochlorchinolin (Fischer, Guthmann) 740.
Nitrochlormethylaminobenzolarsinsäure (Boehringer) 82*.
Nitrodiäthylbenzylamin (Noelting, Kregczy) 1127.
Nitrodianilinophenanthrenchinon (Mukherjee, Watson) 658.
Nitrodichlorbenzolarsinsäure (Boehringer) 82*.
Nitrodiketohydrinden (v. Braun, Heider) 178.
Nitrodiketohydrindon (v. Braun, Heider) 179.
Nitrodimethoxybenzoesäure (Majima, Okazaki) 176.
Nitrodimethoxynaphthalin (Fischer) 811.
Nitrodimethoxytoluol (Majima, Okazaki) 175.
Nitrodimethylanilin (Biehringer, Borsum) 380.
Nitrodioxyketoperinaphthinden (Calderaro) 574.
Nitrodioxyphenanthrenchinon (Mukherjee, Watson) 657.
Nitrofenchan (Nametkin) 254.
Nitrofenchon (Nametkin, Chochrjakowa) 255.
Nitroglycerin, Dampfdruck (Marshall, Peace) 376; (Chiaraviglio, Corbino) 726.
Nitroharnstoff, Dissoz. (Oliveri-Mandalà) 578.
Nitrohydratropasäure, Nitril (Opolski, Kowalski etc.) 903.
Nitrohydrindon, Isonitrosoverb. (v.Braun, Heider) 179.
Nitrohydrochinon, u. Benzoylverb. (Richter) 224.
Nitroiminodiessigsäure (Franchimont, Dubsky) 377.
Nitroiminodipropionsäure, u. Imid (Dubsky) 64.
Nitroisoamylnorkodein (v. Braun) 19.
Nitroisophthalmethylestersäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Nitroisophthalsäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Nitrokresol (Ponzio) 647.
Nitromethan (Krause) 861*. — Redukt., durch Fe u. HCl (Krause) 791. — u. Oxanthron (Baudisch) 184.
Nitromethoxyoxytoluol (Majima, Okazaki) 177.
Nitromethoxyphthalsäure (Fischer) 811.
Nitromethylcarbazol (Farbwerke) 620*.
Nitromethylchinolon (Fischer, Guthmann) 740.
Nitromethylhydrindon (v. Braun, Heider) 178.
Nitromethylhydrozimtsäure, Chlorid (v. Braun, Heider) 179.
Nitromethylindandion (v. Braun, Heider) 178.
Nitromethylpyridon (Fischer, Chur) 739.
Nitronaphthalinazophenol (Sircar) 1129.
Nitronaphthalinazosalicylsäure (Sircar) 1129.
Nitronaphthol, Isobutyläther, Isopropyl-, Propyläther etc. (Charrier) 389. 390.
Nitronaphthylamin (Sircar) 1129.
Nitronaphthylbrenztraubensäure (Mayer, Oppenheimer) 812.
Nitronaphthylessigsäure (Mayer, Oppenheimer) 812.
Nitroopiansäure, Ester, Acetylverbb. (Wegscheider, Späth) 652.
Nitrooxyanthrachinon (Farbwerke) 621*.

Nitrooxychinolin (Fischer, Guthmann) 740.
Nitrooxyketoperinaphthinden (Calderaro) 573.
Nitrooxymethoxybenzol (Majima, Okazaki) 176.
Nitrooxytriphenylcarbinol (Gomberg, van Stone) 1019.
Nitroperinaphthindantrion (Calderaro) 574.
Nitrophenetidin, u. Acetylverb. (Reverdin, Lokietek) 648.
Nitrophenol, Dichte u. Viscos. (Bramley) 474. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Salze (Kolthoff) 278. — Best., neben Phenol (Hoeflake) 383. — Sulfit (Richter) 1008. — Verb., mit Methylpyridon (Fischer, Chur) 739.
Nitrophenyläther (Jones, Cook) 1008.
Nitrophenyläthersulfosäure (Jones, Cook) 1009.
Nitrophenylazonaphthol, Methyläther, Nitrat (Charrier) 655.
Nitrophenylbrombutyrophenon (Kohler) 799.
Nitrophenylbromvalerophenon (Kohler) 799.
Nitrophenylbutyrophenon (Kohler) 798.
Nitrophenylcarbazol (Farbwerke) 620*.
Nitrophenyldibrompropionsäure (Reich, Xienzopolska) 321.
Nitrophenylessigsäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1140. — Ester, Salze (Opolski, Zwislocki) 902. — Nitril, Salze u. Ester (Opolski, Kowalski etc.) 902.
Nitrophenylhydrazin, u. Oxy-, u. Aminosäuren (Dakin) 1119.
Nitrophenylindazol (Reich, Ghazarian) 738.
Nitrophenyljodbutyrophenon (Kohler) 799.
Nitrophenylmethylcarbonat (Hoeflake) 383.
Nitrophenylphosphat (Hoeflake) 383.
Nitrophenylthiohydantoinsäure, Ester (Johnson, Hemingway) 1003.
Nitrophenyltriazolin (Reich, Ghazarian) 738.
Nitrophenylvalerophenon (Kohler) 799.
Nitrophthaläthylestersäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Nitrophthalsäure, Menthylalkylester (Cohen, Wooddroffe etc.) 323.
Nitropiperidinoacetophenon (Borsche, Stackmann etc.) 1005.
Nitropiperidinobenzoesäure, u. Nitril (Borsche, Stackmann etc.) 1004.
Nitropropan (Kohler) 799.
Nitroprussid, K-Salz (Friend) 1002.
Nitropyridylnitramin (Tschitschibabin, Rasorenow) 16.
Nitropyrrolcarbonsäure (Hale, Hoyt) 577.
Nitrosalicylalaminomethoxynaphthalin (Fischer) 811.
Nitrosoäthylaminomethoxynaphthalin (Fischer) 810.
Nitrosoaminomethoxynaphthalin (Fischer) 810.
Nitrosocarbazol (Blom) 1006.
Nitrosodimethylanilin (Biehringer, Borsum) 380.
Nitrosodioxynaphthalin (Fischer) 808. 809.
Nitrosomethylaminomethoxynaphthalin (Fischer) 810. 811.
Nitrosomethylanilinarsinsäure (Farbwerke) 862*.
Nitrosomethyldichloranilin (Bülow, Neber) 999.
Nitrosooxymethoxynaphthalin, s.: *Methoxynaphthochinon, Oxim.*
Nitrosophenylaminoisobuttersäure, Amid (v. Walther, Hübner) 225.
Nitrosophenylhydroxylamin (Angeli) 898. — NH_4-Salz, s.: *Cupferron.*
Nitrosophenyliminoisobuttersäure, Nitril (v. Walther, Hübner) 225.
Nitrosophenyltetrahydrothebaimin (Freund, Speyer) 329.
Nitrosulfonsäure, s.: *Nitrosylschwefelsäure.*
Nitrosylchlorid, Zerfallsgeschwind. (Trautz, Hinck) 1108; (Trautz, Wachenheim) 1109.
Nitrosylschwefelsäure, Tautomerie (Biehringer, Borsum) 380.
Nitrotoluolazoacetessigsäure, Azofarbstoff daraus (Farbenfabriken) 439*.
Nitrotoluolsulfchlorbromanilid (Chattaway, Clemo) 10.
Nitrotoluolsulfchlorbromphenylchloramid (Chattaway, Clemo) 10.
Nitrotoluolsulfdibromanilid (Chattaway, Clemo) 10.
Nitrotoluolsulfdibromphenylchloramid (Chattaway, Clemo) 10.
Nitrotoluylsäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Nitrourethan, Dissoz. (Oliveri-Mandalà) 578.
Nitroverbindungen, arom., Redukt. (Raikow) 315. 380.
Nitroxanthonazodioxynaphthalin (Dhar) 1164.
Nitroxanthonazonaphthol (Dhar) 1164.
Nitroxanthonazophenol (Dhar) 1164.
Nitroxyl, s.: *Stickstoffsäure.*
Nitrozimtsäure (Gabriel) 386.
Nonanal, u. Aldehydreagenzien (Harries, Oppenheim) 993.
Nopinon (Rimini) 905; (Harries, v. Splawa-Neyman) 994.
Norhemipinsäure, Anil (Klemenc) 175.
Norkodäthylin (v. Braun) 18.
Norkodein, Derivv. (v. Braun) 18.
Nostoc communis, Vork., v. Phycoerythrin (Teodoresco) 575.
Novocain, Pharmakol. (Hatcher, Eggleston) 750.

Nuclein, Farbenreaktt. (Rakusin, Braudo etc.) 428.
Nucleinsäure, Vork., im Pferdeharn (Sahlstedt) 186. — Farbenreaktt. (Rakusin, Braudo etc.) 428. — Thymusnucleinsäure, P-Verteil. (German) 1036. — Na-Verb., u. Immunisier. (Busquet) 341.
Nucleo-Hexyl (Munk) 681.
Nucleoproteide, Vork., im Carcinomgewebe (Oswald) 942.
Nucleoprotein, Vork. in der Darmschleimhaut (Quagliariello, Craifaleanu) 150.
Nujol (v. Oefele) 409.
Nutrose (Rakusin, Braudo) 330.

Oberflächen . . ., s. a.: *Capillar . . .*
Oberflächenreibung, Verss. mit Dampf u. Wasser in Röhren (Lander) 48.
Oberflächenspannung (Pockels) 864. — u. Temp. (Prud'homme) 971.
Obsidian, Synthese (Hempel) 304.
Obstwein, Beurteilung (Baragiola) 958. — Säuregehalt (Baragiola) 1178. — s. a.: *Ananaswein etc.*
Ocker, künstl., aus Eisenbeizlaugen u. Ton (Sachse) 1097*.
Ocotea usambarensis Engl., Vork., v. Pseudocubebin (Halberkann) 331.
Octan, u. S (Friedmann) 180.
Octahydrozimtsäure (Böeseken) 126.
Octamolybdänate, s.: *Polymolybdänate.*
Octanaphthen, s. a.: *Dimethylcyclohexan.*
Octanal, u. Semicarbazon etc. (Harries, Oppenheim) 993.
Octo . . ., s.: *Octa . . .*
Octylalkohol, u. HBr (Norris, Watt etc.) 557.
Octylbromid (Norris, Watt etc.) 557.
Octylen, u. S (Friedmann) 391.
Ölbäume, Bldg., v. Manna (Battandier) 21.
Öle, Bericht 1915 (Herbig) 285. — neue Quellen (Kriegsausschuß f. Öle u. Fette) 1177; Ölgehalt der Spargel, Linde etc. (N., H.) 1056. — Darst., aus Steinobstkernen (Merz) 776; (Alpers) 776. 777. — Raffination (Baskerville) 963. — u. mesomorphe Polymerisation; Trockenfäh. (Fahrion) 37. — ungesätt., Oxydation (Salway) 123. — vegetabil., Reinig. (Baskerville) 164; Unters., serolog. (Popoff, Konsuloff) 773. — gehärtete, als Kakaofettersatz zur Herst. v. Stuhlzäpfchen etc. (Rapp) 1084. — Blaufärbung, bei Zusatz v. fluorescierenden Erdöldestillaten (Sacher) 703. — Best., der Dichte, in den Tropen (Wright) 351; im Firnis (Boughton) 605. — gehärtete, Analyse (Normann, Hugel) 1075. — s. a.: *Ätherische Öle, Fette, Mineralöl, Petroleum etc.*
Ölsaaten, Bewert. (Voigt) 430.
Ölsäure, Gehalt, des Ricinusöles (Fahrion) 580. — Redukt., katalyt. (Böeseken) 125. — u. $KMnO_4$, u. Carosches Reagens (Afanassjewski) 377. — Na-Salz, Lsgg. in Toluol, Xylol u. Bzl.; Quellung, Erstarrung etc. (v. Weimarn) 444. — Hg-Salz, Analyse (Murray) 240.
Önanth . . ., s. a.: *Hept . . .*
Önanthol, u. Semicarbazon etc. (Harries, Oppenheim) 992.
Oenidin (Willstätter, Zollinger) 1156.
Oenin (Willstätter, Zollinger) 1156.
Ofen, f. organ. Elementaranalyse, Tiegelglühofen etc. (Frerichs) 968. — zum Rösten etc. (Dewald) 860*. — Brennofen, aus fahrbaren Kammern (Carstens) 118*. — Schachtofen, zur Darst. v. H (Messerschmitt) 287*. — Muffelofen, zur Darst. v. flüchtigen Metallen (Gellbach) 118*. — Vakuumofen, Regulier. der Pumpentätigkeit (Plaisance, Moses) 535.
Oleandrin, Resorbierbarkeit (Straub) 408.
Olefine, s.: *Kohlenwasserstoffe.*
Oleum rutae, u. Darm (Muirhead, Gerald) 504.
Oleum sabinae, u. Darm (Muirhead, Gerald) 504.
Olivenöl, Tröpfchen, Brownsche Bewegung (Schidlof, Targonski) 368. — Trocknen (Mc Mackey, Ingle) 357. — Säurezahl, Ranzidität, u. Refrakt. (Cutolo) 1076.
Oospora, s.: *Pilze.*
Opiansäure, Ester, Acetylverbb. (Wegscheider, Späth) 652.
Opium, Extrakt (Heiduschka, Schmid) 836.
Opiumalkaloide, s.: *Alkaloide.*
Optannin 418.
Optische Eigenschaften, s.: *Licht, Spektr... etc.*
Optochin, u. Hauterkrankungen (Spiethoff) 158. — Verwend.; u. Sehstörungen (Pincus) 512. — u. Entzündung des Froschmesenteriums (Ikeda) 233. — u. Pneumonie (Mendel) 73; (Raestrup) 592; u. Erblindungsgefahr (v. Hippel) 761. — u. Malaria (Lackmann, Wiese) 1060. — u. Diphtheriebacillen (Schaeffer) 753. — u. Rotlaufbacillen (Loeser) 751.
Orangebleierz, Analyse (Schaeffer) 240.
Orangen, Zus. der Schalen (Rubner) 939.
Orangenbaum, Blattflecken, u. Boden (Briggs, Jensen etc.) 1184.
Orangenblütenwasser (Guyot) 74.
Organextrakte, u. Harnsäuresynthese (Spiers) 1045. — u. Spalt. v. Polypeptiden (Clementi) 67. — u. Wassermannsche Reakt. (Jaiser) 235.
Organische Verbindungen, s.: *Verbindungen.*
Organomagnesiumverbindungen, u. $PbCl_2$ (Grüttner, Krause) 311. — u. Tellur-

chlorid (Lederer) 223. — u. Ester (Stadnikow) 388. — Ätherate der Mg-Halogenide (Domanitzky) 313.
Organotropie (Skraup) 823.
Orthanilsäurediazonaphthol, u. Bisulfitverb. (Woroshzow) 258.
Orthanilsäurediazonaphthylamin, u. $NaHSO_3$ (Woroshzow) 258.
Orthophosphorsäure, s.: *Phosphorsäure.*
Ortizon (Kotschenreuther) 73.
Osazone, opt. Eigenschaften (Wright) 1071.
Osmium, Verwend. f. katalyt. Zwecke (Badische) 39*. — u. Aktivier. v. Chloratlsgg.; Best. v. H etc. (Hofmann) 598. — Salze, innere, der Salicylsäure (Barbieri) 1011.
Osmiumdioxyd, u. Knallgaskatalyse an Pt-Pd-Kontakten etc. (Hofmann, Ebert) 983.
Osmose, osmot. Eigenschaften der Membran, u. Anteil der Oberflächenkräfte an der Osmose (Tinker) 367. — v. Elektrolytlsgg., u. Membranpotential (Bartell, Hocker) 630. 631. — Herst. v. dichten u. ihre Form behaltenden Körpern aus Stoffen mit zusammenfallendem Sinterungs- u. Schmelzpunkt (Elektro-Osmose) 166*. — Trenn. adsorbierter, kolloider, lösl. u. fein verteilter Körper v. den Trägern (Elektro-Osmose) 1093*. — s. a.: *Membranen.*
Osmotischer Druck, Best. (Berkeley, Hartley) 712.
Osotriazol, Derivv., Leitfäh. (Oliveri-Mandalà) 578.
Ovalbumin, opt. Eigenschaften etc. (Rakusin) 230. — u. Phenoxacetharzsäuren (Cohn) 1150. — Farbenreakt. (Rakusin, Braudo etc.) 428. — s. a.: *Albumine.*
Ovarien, Extrakt, u. Uteruskontraktion (Barry) 189.
Oxäthylnorkodein (v. Braun) 19.
Oxalcitronensäurelacton, Trimethylester (Dieckmann) 804.
Oxalessigsäure, Methylester, Isomerie (Dieckmann) 803.
Oxalmalonesterdichlorphenylhydrazonsäurechlorid u. -cyanid (Bülow, Neber) 997.
Oxalsäure, Darst., aus Zuckerarten (Kinzlberger) 207*. — Ionisationskonstante (Adams) 1103. — u. Na_2SO_4 (Kohn-Abrest) 791. — Oxydat., durch HNO_3, u. Pd-Salze (Scagliarini, Ceroni) 642. — Überführ., in Glyoxylsäure (Royal Baking Powder Company) 245*. — Titerstellung (Blanchetière) 955. — Titrier., mit Methylorange (Bruhns) 423. — Erdalkalisalze, saure (Bruhns) 454. — Ba-Salz (Oechsner de Coninck) 85. — Molybdylsalze (Barbieri) 724. — Uranyl-K-Salz (Colani) 645. — Ester, u. alkoh. KOH (Qua, Mc Laren) 1120; Verb., mit Trichloressigsäure (Kendall, Moore) 977. — Diphenyldihydrazid (Opolski, Czaporowski etc.) 904.
Oxalylaminophenanthrenchinon (Mukherjee, Watson) 658.
Oxalylbisdiazoessigsäure, Ester (Staudinger, Becker etc.) 895.
Oxanthron, u. Nitromethan (Baudisch) 184.
Oxime, Isomerie (Brady, Dunn) 1134. — N-Phenyläther (Angeli) 899. — Dioxime (Angeli) 795.
Oxodiphenylbutyrolacton, Semicarbazon (Bougault) 742.
Oxoniumverbindungen, Unterss. v. v. Baeyer (Wieland) 145. — v. Estern mit Säuren (Kendall, Moore) 976.
Oxophenylbenzylbutyrolacton (Hemmerlé) 317.
Oxophenylbenzylbutyrolactoncarbonsäure, Methylester (Hemmerlé) 317.
Oxyaminophenylarsinsäure (Sieburg) 190.
Oxyamyldiäthylamin, u. Benzoylverb. (v. Braun) 7.
Oxyamylpiperidin (v. Braun) 7.
Oxyamylpyrrolidin (v. Braun) 7.
Oxyanthrachinon, Derivv., Abbau, zu Naphthochinonderivaten (Dimroth, Schultze) 138.
Oxyanthranole, therapeut. Wrkg. (Unna) 339.
Oxyanthrapurpurin (Dimroth, Fick) 236.
Oxyazo, Verbindungen, Ätherefizier. (Charrier) 389; Nitrate (Charrier) 655.
Oxyazobenzol, u. Vitalfärbung (Skraup) 824.
Oxybehensäure, s. a.: *Phellonsäure.*
Oxybenzal . . ., s. a.: *Salicylal . . .*
Oxybenzalaminodibrompyridin (Fischer, Chur) 739.
Oxybenzalbiphenylenhydrazon (Blom) 1007.
Oxybenzalhydrazinodiessigsäure (Bailey, Mikeska) 1143.
Oxybenzalphenylhydrazinoisobuttersäure, Amid (v. Walther, Hübner) 225.
Oxybenzalpyridylamin (Fischer, Steinhäuser etc.) 741.
Oxybenzoesäure, Redukt., katalyt. (Houben, Pfau) 1014. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Isäthionsäure (Salkowski) 790. — Anilid u. Toluid (Klemmenc) 175.
Oxybenzolaminopyridin (Fischer, Steinhäuser etc.) 741.
Oxybenzole, s. a.: *Phenole.*
Oxybenzoliminodihydropyridin (Fischer, Steinhäuser) 741.
Oxybenzoliminomethyldihydrochinolin (Fischer, Steinhäuser etc.) 742.
Oxybenzoliminomethyldihydropyridin (Fischer, Steinhäuser etc.) 741.

Oxybenzolmethylaminopyridin (Fischer, Steinhäuser etc.) 740.
Oxybuttersäure, u. Nitrophenylhydrazin (Dakin) 1119. — Best., nach Kennaway, u. Best. v. Aceton im Harn (Lang) 1180. — Amid (Johansson) 558.
Oxybutylpiperidin (v. Braun) 6.
Oxycarbamidophenylarsinsäure, Bldg., aus Atoxyl, im Organismus (Sieburg) 190.
Oxycholesterin, u. Benzoat (Lifschütz) 877. — Farbenreakt., mit Dimethylsulfat (Rosenheim) 1192.
Oxycumaranon (Mosimann, Tambor) 901.
Oxydation, u. Pd-Salze (Scagliarini, Ceroni) 642.
Oxydationsmittel, Belichtung, u. Potential (Swensson) 551.
Oxyde, Klassifikation (Traube) 548. — u. Katalyse des H_2O_2 (Lemoine) 247. — Metalloxyde, Redukt., bei hohen Drucken (Newbery, Pring) 52; u. O, u. Druck, u. Temp. (Milbauer) 1110; Fällung, fraktionierte (Wells) 840. — feuerfeste, dünnwandige Gegenstände daraus (Podszus) 965*.
Oxydimethoxyacetophenon (Bargellini) 567.
Oxydimethoxybenzophenon (Bargellini) 567.
Oxydimethoxycumarin (Bargellini) 567.
Oxydimethoxytoluol (Majima, Okazaki) 175.
Oxydimorphin, u. Titansäure (Denigès) 959.
Oxydiphenylbenzopyron (Ghosh) 95.
Oxydisazofarbstoffe (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr.) 533*.
Oxyfenchon (Nametkin, Chochrjakowa) 255.
Oxyflavopurpurin (Dimroth, Fick) 136.
Oxyglutarsäure (Verkade) 560.
Oxyglyoxalinäthylamin (Pyman) 267.
Oxyhydrindon, (Knake Salkowski) 797; (v. Auwers, Hilliger) 1151.
Oxyhydroxyde (Traube) 548.
Oxyisoamylbenzol (Salkind) 384.
Oxyisobuttersäure, u. Nitrophenylhydrazin (Dakin) 1119.
Oxyisocumaranon (Mosimann, Tambor) 316.
Oxyisopropylamin (Gabriel) 726.
Oxykaliumhydroxyd (Traube) 548.
Oxyketomethylendihydronaphthalin (Dean, Nierenstein) 656.
Oxymethoxy . . ., s. a.: *Methoxyoxy . . .*
Oxymethoxybenzalbiphenylenhydrazon (Blom) 1007.
Oxymethoxynaphthalin (Fischer) 810.
Oxymethoxynaphthylcarbinol (Dean, Nierenstein) 657.
Oxymethoxyphenylessigsäure (Mosimann, Tambor) 316.
Oxynaphthalin, Kupplung, mit Isatin etc., u. Indigochromophor (Claasz) 920.
Oxynaphthalinsulfosäure, u. H_2SO_4; Kondensationsprodd. (Deutsch-Koloniale Gerb- u. Farbstoff-Ges.) 290*.
Oxynaphthimidazol (Fischer) 810.
Oxynaphthochinon (Fischer) 808.
Oxynaphthoesäure, Amide (Farbwerke) 1094*. 1095*. — Anilid, Anisidid, Chloranilid, Toluid, Naphthalid etc. (Chem. Fabr. Griesheim) 617*.
Oxynaphthoylaminothiazol (Farbwerke) 857*.
Oxynaphthsultam (Zincke) 804.
Oxynaphthsultamchinon (Zincke) 804.
Oxynaphthsultamphenazin (Zincke) 807.
Oxynaphthyläther (Hinsberg) 482.
Oxyornithin, s.: *Diaminooxyvaleriansäure.*
Oxyphenanthralanilin (Smith) 486.
Oxyphenanthrenchinonsulfosäure (Mukherjee, Watson) 657.
Oxyphenyläther (Fichter, Brunner) 900.
Oxyphenylarsinsäure, Biol. (Sieburg) 189.
Oxyphenylbenzofulven, Spektr. (Courtot) 1024.
Oxyphenylbenzthiazolin (Claasz) 143.
Oxyphenylbutylamin, u. Blutdruck (Baehr, Pick) 831.
Oxyphenylbutyldimethylamin, u. Blutdruck (Baehr, Pick) 831.
Oxyphenylchinolindicarbonsäure (Farbwerke) 532*.
Oxyphenyldinaphthylmethan (Magidson) 129.
Oxyphenylessigsäure, Bldg. aus Hordenin, durch Pilze (Ehrlich) 411.
Oxyphenylmethylbenzopyron (Ghosh) 94.
Oxyphenylpyron (Ghosh) 94.
Oxyphenylthioglykolcarbonsäure (Friedländer) 262. 264.
Oxyphthaläthylestersäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Oxyphthalmethylestersäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Oxyphthalsäure (Dimroth, Fick) 137.
Oxypiperidin, Derivv. (Emmert) 41*. 116*.
Oxyprolin (Hammarsten) 1144.
Oxypropyldiäthylamin, u. Benzoylverb. (v. Braun) 6.
Oxypropyldimethylamin, u. Benzoylverb. (v. Braun) 6.
Oxypyridin, u. Homologe, Redukt. (Emmert) 41*. 116*.
Oxystearinsäure (Scurti, Tommasi) 1117.
Oxythionaphthenchinon, Kupplung mit Oxybenzolen etc., u. Indigochromophor (Claasz) 920.
Oxythionaphthensulfosäure (Friedländer) 262.
Oxythymochinon (Puxeddu) 471.
Oxytolylchinolindicarbonsäure (Farbwerke) 619*.
Oxytrimethoxy . . ., s.a.: *Trimethoxyoxy...*

Oxytriphenylcarbinol (Gomberg, van Stone) 1017.
Ozon, u. chem. Industrie 852. — u. H_2O_2, u. Licht (Tian) 978. — u. Alkalihydroxyde (Traube) 547. — u. organ. Verbb. (Harries) 991. — u. Steinkohlen (Fischer) 1090. — u. Säugetierblut (Marek) 188. — u. Wundenbehandl. (Bordas) 511. — ozonisiertes Meerwasser, u. Wundenbehandl. (Guyot) 511.
Ozonsäure, Alkalisalze (Traube) 547.

Palackyt (Klvaňa) 689.
Palladium, X-Strahlenspektr. (de Broglie) 723. — Paramagnetismus, u. absorbierter H (Biggs) 725. — durch Kathodenzerstäubung erzeugte Schichten, Widerstand (Hobbs) 713. — u. Knallgaskatalyse (Hofmann, Ebert) 981. — u. katalyt. Redukt. (Böeseken) 125. — u. Oxydationsreaktt. (Scagliarini, Ceroni) 642. — u. Chloratlsgg., u. Best. v. H_2 u. v. CO (Hofmann) 598; (Hofmann, Schibsted) 600. — palladiniertes $CaCO_3$, u. Halogenbest. in organ. Verbb. durch katalyt. Redukt. (Busch, Stöve) 199. — Trichloro- u. Tribromopalladoate (Gutbier, Fellner) 465. — Tetrachlorpalladoate, Hexachloropalladeate, Hexabromopalladeate, Palladodiammine etc. (Gutbier, Fellner) 460.
Palladodiamminderivate, s.: *Palladium.*
Palladopropylaminchlorid, s.: *Palladium.*
Palmfrüchte, zur Aromatisier. v. Kognak (Griebel, Bames) 102.
Palmitinsäure, Ca-Salz, Ausscheid., durch Rindergalle (Salkowski) 928.
Palmkernöl (Weis) 580.
Palmwein, s.: *Spirituosen.*
Pankreas, Reaktt. (Long, Fenger) 582. — Extrakt., u. Vasomotoren (Beifeld, Wheelon etc.) 1046.
Pankreasamylase, s.: *Amylasen.*
Pankreaslipase, s.: *Lipasen.*
Pankreatin, Farbenreaktt. (Rakusin, Braudo etc.) 428.
Papaverin, opt. Eigenschaften (Wright) 1071. — Wrkg., u. Emetin (Pick, Wasicky) 832; periphere (Macht, Johnson etc.) 831. — Hydrochlorid, u. Röntgendiagnostik (Moeltgen) 681.
Papier, Fabrik., u. der Krieg (Briggs) 1088; Gewinn. v. techn. MgO u. eines Füllmittels (Harburger Chemische Werke Schön) 862*. — Leimen, mit $NaHSO_4$ (Haas) 529. — Drucken, mit Hilfe der Elektrolyse (Baumann) 290*. — Wertpapier, Vernichtung (Schwalbe) 534*. — Zellstoffwatte etc. (Leykam-Josefsthal Akt.-Ges. f. Papier- u. Druckind.) 709*. — s. a.: *Filtrieren.*
Parabansäure, u. Diazoessigester (Calcagni) 646. — u. H_2O_2 (Stoltzenberg) 452.
Paracetaldehyd, s.: *Acetaldehyd.*
Paracotoin, Giftigkeit etc. (Jodlbauer, Kurz) 100.
Paraffin, paraffinüberzogene Flaschen zum Aufbewahren v. Normallsgg. (Richards, Harris) 628.
Paraffine, Struktur, u. Temp. (Peczalski) 215. — s. a.: *Kohlenwasserstoffe.*
Paragluconsäure (Volpert) 895.
Paralaudin, therapeut. Wrkg. (Rosenbaum) 159.
Paramagnetismus, s.: *Magnetismus.*
Paramolybdänate (Rosenheim) 988.
Parmelia saxatilis (Keegan) 1166.
Passivität, s.: *Metalle.*
Pasten, prähistorische (Cotte) 358.
Pech, Lagerungs- u. Versandfähigmachen (Alexander) 359*.
Pechblende, Ioniumgehalt (Meyer) 458.
Pektin, Best., im Filterschmutz (v. d. Linden) 698.
Pelargonenin (Willstätter) 1153.
Pelargonidin (Willstätter) 1153.
Pelletierin, Wrkg. (Loup) 1130.
Pentachloräthan, u. KOH (Sastry) 307.
Pentachlorpropionsäure, Redukt., katalyt. (Böeseken) 125.
Pentaerythrit, Röntgenogramm (Haga, Jaeger) 450.
Pentahomocholinchlorid (v. Braun) 7.
Pentamethoxychalkon (Mosimann, Tambor) 734.
Pentamethyläthanol, u. Bromid (Norris, Watt etc.) 557.
Pentamethylendiamindibenzoylarsinoxyd (Sieburg) 222.
Pentamethylendicyannormorphin (v. Braun) 18.
Pentamethylendimorphin (v. Braun) 18.
Pentamethylendinormorphin (v. Braun) 18.
Pentan, Abscheid., aus KW-stoffgemischen (Maag, Schill) 623*. — Verbrenn., durch disruptive elektr. Entladung (Thornton) 371.
Penthiazolin (Gabriel) 1162.
Pentosane (Kunz) 96.
Pentosen, Zerstörung, bei der Gär.; Gehalt, in Melasse (Pellet) 1122. — des Brotgetreides (Rubner) 825.
Pepsin, u. Trypsin (Long, Hull) 1041. — Empfindlichkeit (Bokorny) 586. — Wrkg. optimale (Okada) 1174. — Farbenreaktt. (Rakusin, Braudo etc.) 428.
Pepton, u. N-Ernährung der Hefe (Bokorny) 273. — Qualität, u. Bakteriendiagnostik (Gorini) 153. — Farbenreaktt.

(Rakusin, Braudo etc.) 428. — Acetylzahl (Landsteiner, Prášek) 147.
Perchloräthylen (Sastry) 307.
Perglycerin (Albu) 73; (Cantzler, Splittgerber) 684. — Verh., physiol. (Bickel) 73.
Perhydrobixin (v. Hasselt) 391.
Periodisches System, s.: *Elemente.*
Perkaglycerin (Rapp) 28; (Saalfeld) 159; (Lewinsohn) 159; (Stephan) 514; (Cantzler, Splittgerber) 684; (Dinkler, Schaumann) 684; (Sommerfeld) 684. — Verh., physiol. (Albu) 73; (Bickel) 73. — u. Urologie (Posner) 106. — „Winkel" (Odstrčil) 836.
Perkolate (Lloyd) 514.
Perkolation, s. a.: *Arzneimittel.*
Permanganmolybdänate (Rosenheim) 988.
Permeabilität, u. Narkose (Winterstein) 270.
Permutit, Austausch der Alkalien u. des Ammons (Ramann, März etc.) 373. — u. Wasserenthärtung (Kolb) 285.
Pernitrosoverbindungen (Angeli) 795.
Peroxydasen, u. Benzidin (Woker) 1034. — durch Ultrafiltration gereinigte, Reaktt. (Bach) 743. — Hederaperoxydase (v. d. Haar) 582. — s. a.: *Enzyme.*
Peroxyde, Unterss. v. v. Baeyer (Wieland) 145.
Perubalsam (Schimmel) 1015.
Pest, der Schweine, Immunität (Hutyra, Köves) 589; Schutzimpfung (Pfeiler, Standfuß) 760.
Petrolene (Marcusson) 778.
Petroleum, Industrie (Kissling) 854. — Fabrikation, Wiedergewinn. der H_2SO_4 (van Voorhout) 206*. — Dest., im Vakuum (Porges, Neumann etc.) 708*; niedrigsiedender Anteile (Kissling) 615. — u. $AlCl_3$ (Pictet, Lerczynska) 1202. — Verwend., als Abführmittel (v. Oefele) 409. — Einspritzen, u. Geschwüre (Hollande) 1059. — Nachw., in fetten Ölen (Sacher) 703; im Eiter (Lasausse) 243. — s. a.: *Mineralöl.*
Petroselinsäure, s.: *Ölsäure.*
Petunidin (Willstätter, Burdick) 1158.
Petunie, Farbstoffe (Willstätter, Burdick) 1157.
Petunin (Willstätter, Burdick) 1158.
Pfefferminzlikör, s.: *Spirituosen.*
Pfefferminzöl (Schimmel) 1015. — Jodzahl (Marcille) 849.
Pflanzen, Verwert., u. Krieg (Tschirch) 1184. — Chemie (Keegan) 497. 1166. — Mikrochem. (Tunmann) 65. 279; (Molisch) 403. 404. 601. 844; (Fünfstück, Braun) 405; u. Anthocyane (Gertz) 1070. — Ba-Gehalt (Artis, Maxwell) 1167. — Fluorgehalt (Gautier, Clausmann) 331. — Bldg., der Glucoside (Ciamician, Ravenna) 20. — Verteil., der Maltase (Davis) 1168; (Daish) 1169. — biochem. Unterss. (Zlataroff) 332. — lebende, u. Salzlsgg. (Devaux) 232. — Pb als Reizstoff (Stutzer) 581. — Ausnutzung des N u. der Phosphorsäure (Pfeiffer, Simmermacher) 421. — Wachstum, u. Mn, u. Fe, u. Cu (Vageler) 30; u. Na-Salze des Bodens (Headley, Curtis etc.) 1035; u. Verhältnis v. Ca zu Mg im Boden (Fallada, Greisenegger) 685; (Wyatt) 925; u. starke Düngesalzgaben (Warnebold) 237. — Wurzelwachstum (Wächter) 149. — Mineralstoffaufnahme aus dem Boden (Ramann) 420. — Ernährung, u. Mineralphosphate (Burlison) 826. — Stoffwechsel; Austausch zwischen den verschiedenen Geweben (Mazé) 20. — Reaktt. der Allinante (Meyer) 403. — grüne, Ernährung, mit organ. Verbb. (Ravenna) 744. — „Kalkwurzeln" (Grüß) 1033. — Rauchschäden (Neger) 837. — Papilionaceen u. Scrofularineen, Nachw. v. Glucosiden u. Emulsin (Bourquelot, Fichtenholz) 743. — s. a.: *Assimilation, Boden, Düngung, Ernährung, Samen etc.*
Pflanzenfarbstoffe, Mikrochem. (Tunmann) 65. — brauner Farbstoff der Weinreben (Molisch) 403. — s. a.: *Anthocyan, Chlorophyll etc.*
Pflaster, aus Ton u. Bitumen (Reiner) 710*.
Phacelia tanacetifolia, Keimung (Kuhn) 826.
Phagocytose, u. Serum (Ouweleen) 664.
Pharmakologie, Bekämpfung v. Schmerzen mit Narkoticis (Januschke) 158.
Pharmazeutische Präparate, s. a.: *Arzneimittel.*
Phasenlehre (Richards) 628. — Gemische, binäre (Bramley) 127. 473. 474. 475; Analyse, mittels krit. Lösungstempp. (de Mooy) 444. — Systeme, binäre, Mischungswärmen u. Dampfdruckkurven (Kremann) 717. — s. a.: *Dampfdruck, Gleichgewichte.*
Phellandren, Vork., im Öl v. Cinnamomum Oliveri (Hargreaves) 1149.
Phellonsäure (Scurti, Tommasi) 1117.
Phen ..., s. a.: *Benzol ..., Diphen ... etc.*
Phenacylaminocrotonsäure, Ester (Almström) 141.
Phenacylzimtsäure (Hahn) 1013.
Phenäthylimidophenäthylthiocarbaminsäure, Methylester (Ohlsson) 316.
Phenäthyltrimethylammoniumjodid (v. Braun, Neumann) 182.
Phenanthren, u. Königswasser (Datta, Fernandes) 1134.

Phenanthrenchinon, Farbstoffe (Mukherjee, Watson) 657.
Phenanthrenchinonbisazophenol (Mukherjee, Watson) 659.
Phenanthrolaldehyd (Smith) 486.
Phenanthropyron (Watson) 399.
Phenanthropyroncarbonsäure (Watson) 399.
Phenanthroxyfumarsäure (Watson) 399.
Phenazintrinitrobenzol (Sastry) 220.
Phenetidin, u. Derivv. (Reverdin, Lokietek) 647.
Phenetol, Dichte etc. (Bramley) 128.
Phenetylazonaphthol, Äthyläther, Nitrat (Charrier) 655.
Phenol, Viscos. in binären Gemischen (Bramley) 127. — u. Wasser (Livingston, Morgan etc.) 566. — Oxydat., elektrochem. (Fichter, Brunner) 899. — u. Dinaphthylmethanderivv. (Magidson) 129. — Kondens., mit Formaldehyd, u. Casein (Berend) 1201. — u. Best. v. Alkohol (Ehrlich) 241. — Best., im Harn (Morris) 1075. — K-Phenolat (Jones, Cook) 1008. — Verb., mit Chinolin, Pyridin etc. (Bramley) 474.
Phenolbromallyläther (Farbenfabriken) 618*.
Phenolcarbonsäuren, u. Formaldehyd, u. H_2SO_4 (Sieburg) 200.
Phenole, Gemische mit Wasser u. Basen; Gleichgew. (Meurs) 128. — u. Thionylchlorid (Richter) 1007. — u. Formaldehyd, u. H_2SO_4 (Sieburg) 200. — Kupplung mit Isatin etc., u. Indigochromophor (Claasz) 920. — mit Propenylrest, Polymere (Puxeddu, Scaffidi) 1146; (Puxeddu, Marica) 1146. — Nachw., spektralanalyt.; Überführ. in das Phthalein (Gsell) 845. — Hg-Derivate, Desinfektionskraft (Schrauth, Schoeller) 1054. — Äther, u. Anilin; Entmethylier. (Klemenc) 175.
Phenolphthalein, Ionisationskonstante (Adams) 1103. — u. $NaHCO_3$ (Mallat) 754. — als Indicator, u. Salze (Kolthoff) 277.
Phenolrot, u. Best. der H-Ionenkonz. (Clark, Lubs) 1068.
Phenolsulfosäure, Al-Salz (Dubsky) 218.
Phenolthionaphthenchinon (v. Danaila, Candea) 489.
Phenoxacetharnsäure (Cohn) 1150.
Phenoxacetsäure, u. CH_2O (Cohn) 1149.
Phenoxyanthrachinonphenoxazin (Ullmann, Eiser) 731.
Phenpenthiazol (Gabriel) 1162.
Phenyl . . ., s. a.: *Benzol . . .*
Phenylacetat, s.: *Essigsäure, Phenylester.*
Phenylacetchlorbromanilid (Chattaway, Clemo) 8.
Phenylacetdibromanilid (Chattaway, Clemo) 8.
Phenylacetylaziminobenzol (Borsche, Stackmann etc.) 1005.
Phenylacetylglyoxalinmethylidenoxazolon (Pyman) 266.
Phenylacridin, Salze, Chromoisomerie (Kehrmann, Danecki) 230.
Phenyläthoxymaleinsäure, Anhydrid (Almström) 142.
Phenyläthylalkohol, u. HBr (Norris, Watt etc.) 557.
Phenyläthylbromid (Norris, Watt etc.) 557.
Phenyläthyldimethylamin (v. Braun, Neumann) 181.
Phenyläthylhydantoin, s. a.: *Nirvanol.*
Phenylalanin, Bldg. (Johnson, Bates) 816. — Verh., im Organismus (Lo Monaco) 22.
Phenylalaninglycinharnstoff (Johnson, Bates) 817.
Phenylalanylglycinhydantoin (Johnson, Bates) 816.
Phenylaminoäthylbuttersäure, Nitril (v. Walther, Hübner) 225.
Phenylaminoäthylpropionsäure, Nitril (v. Walther, Hübner) 225.
Phenylaminochinolincarbonsäure (Farbwerke) 707*. — Na-Salz der methylschwefligen Säure (Farbwerke) 40*.
Phenylaminochinolincarboxymethylschwefligsäure, Na-Salz (Farbwerke) 40*.
Phenylaminocyclohexancarbonsäure, Nitril (v. Walther, Hübner) 225.
Phenylaminoessigsäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1140.
Phenylaminoisobuttersäure, u. Amid etc. (v. Walther, Hübner) 224. 225.
Phenylaminonitrophenylessigsäure, Nitril (v. Walther, Hübner) 224.
Phenylaminooxyphenylessigsäure, Nitril (v. Walther, Hübner) 225.
Phenylaminophenylessigsäure, Nitril (v. Walther, Hübner) 225.
Phenylaminopropionsäure, Nitril (v. Walther, Hübner) 225.
Phenylaminopyridin, Jodmethylat (Fischer, Steinhäuser etc.) 741.
Phenylanisoyltrimethylencarbonsäure (Hahn) 1013.
Phenylanisoyltrimethylendicarbonsäure, u. Ester (Hahn) 1011.
Phenylarsincarbonsäure (Sieburg) 221.
Phenylarsinsäure, biol. Wrkg. (Sieburg) 189.
Phenylazonaphthol, u. Äther (Charrier) 389. 655.
Phenylazonaphtholisobutyläther (Charrier) 390.
Phenylazonaphtholisopropyläther (Charrier) 389.
Phenylazonaphtholpropyläther (Charrier) 389.

Phenylbenzimidazol (Franzen, v. Fürst) 793.
Phenylbenzofulvan, s.: *Benzylinden.*
Phenylbenzofulven, Spektr. (Courtot) 1024.
Phenylbenzopyron (Watson) 399.
Phenylbenzopyroncarbonsäure (Watson) 399.
Phenylbenzoylchloressigsäure, Chlorid (Staudinger) 890.
Phenylbenzoyldiazomethan (Staudinger, Gaule) 882; (Staudinger) 890.
Phenylbenzthiazol (Claasz) 143.
Phenylbenzthiazolin (Claasz) 143.
Phenylbernsteinsäure, u. Derivv. (Wren, Williams) 570.
Phenylbrenztraubensäure, Aldolkondensation (Hemmerlé) 317. — Ester (Bougault) 320. — Semicarbazon (Bougault) 742.
Phenylbromessigsäure, Dissozationskonstante (Senter, Tucker) 1010. — NH_4-Salz (McMaster, Magill) 1140.
Phenylbrommaleinsäure, Bromphenylimid (Almström) 140.
Phenylcarbonsäurechlorbrenztraubensäure, Ester (Staudinger, Mächling) 892.
Phenylchalkon (Dilthey, Last) 1028.
Phenylchinolincarbonsäure, Derivate, leicht lösl. (Farbwerke) 40*. — Aminoderivv. (Farbwerke) 707*.
Phenylchloressigsäure, Dissoziationskonstante (Senter, Tucker) 1011.
Phenylchlormaleinsäure, Phenylimid (Almström) 140.
Phenylchloroform, s.: *Benzotrichlorid.*
Phenylcyanaziminobenzol (Borsche, Stackmann etc.) 1004.
Phenyldiazomethan (Staudinger, Gaule) 881.
Phenyldiazomethancarbonsäure, Ester (Staudinger, Gaule) 881; u. Säurechloride (Staudinger, Mächling) 891.
Phenyldibrombismutin (Challenger) 220.
Phenyldihydrobenzofulvanol (Courtot) 908.
Phenyldihydrothebain (Freund, Speyer) 326.
Phenyldihydrothebainsäure (Freund, Speyer) 327.
Phenyldiketoanilidomethylentetrahydrothiazol (Dains, Stephenson) 1161.
Phenyldiketotetrahydrothiazol (Dains, Stephenson) 1161.
Phenyldimethylbenzopyron (Ghosh) 94.
Phenyldimethyldioxoglyoxalin (v. Walther, Hübner) 225.
Phenyldimethylpyrrolcarbonsäure, Ester, Verseif. (Korschun) 914; (Korschun, Gounder) 917.
Phenyldimethylpyrroldicarbonsäure, Ester, Verseif. (Korschun) 915.
Phenyldioxytriazin, Methyläther (Bougault) 742.
Phenylenbisaminoanilidochlorbenzochinon (Farbwerke) 118*.
Phenylendiamin, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. diazotierter Aminophenyläther (Jones, Cook) 1009. — Chlorat (Datta, Chondhury) 565.
Phenylendiphenacyldisulfon (Finzi) 1132.
Phenylendisulfotrichlormethyl (Finzi) 1132.
Phenylessigsäure, Salze, Hydrotropie (Neuberg) 970.
Phenylfumarsäure (Almström) 141.
Phenylglycinarsinsäure, Biol. (Sieburg) 189.
Phenylglyoxylsäure, Semicarbazon (Bougault) 742.
Phenylhydrazin, reduzierende Eigenschaften (Puxeddu) 470. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134.
Phenylhydrazinoisobuttersäure, Amid (v. Walther, Hübner) 225.
Phenylimidoketoanilidomethylentetrahydrothiazol (Dains, Stephenson) 1162.
Phenylimidoketobenzaltetrahydrothiazol (Dains, Stephenson) 1162.
Phenylimidophenylketoanilidomethylentetrahydrothiazol (Dains, Stephenson) 1161.
Phenylimidophenylketotetrahydrothiazol, s.: *Diphenylisothiohydantoin.*
Phenyliminoanthrachinonacridon (Kalischer, Mayer) 814.
Phenyliminobenzophenon, Salze, Chromoisomerie (Ismailski) 253.
Phenyliminodinitroxanthon (Dhar) 1163.
Phenylisothiocyanat (Johnson, Hemingway) 1126.
Phenylmaleinsäure, Bromphenylimid (Almström) 140.
Phenylmalonsäure, Ester, u. C_6H_5MgBr (Dilthey, Last) 1028.
Phenylmethoxyaminochinolincarbonsäure (Farbwerke) 707*.
Phenylmethyläthoxyanilidomethylenpyrazolon (Dains, O'Brien etc.) 1026.
Phenylmethylbenzylpyrazolon (Giua) 660.
Phenylmethyldiazomethan (Staudinger, Gaule) 881.
Phenylmethylnaphthapyron (Ghosh) 94.
Phenylmethylnitroanilidomethylenpyrazolon (Dains, O'Brien etc.) 1027.
Phenylmethylthionin (Kehrmann) 62.
Phenylmethylxylidomethylenpyrazolon (Dains, O'Brien etc.) 1027.
Phenylnaphthapyron (Ghosh) 94. 95.
Phenylnitroindon (Bakunin, Giordani) 656.
Phenylosotriazol, Leitfäh. (Oliveri, Mandalà) 578.
Phenylosotriazolcarbonsäure, Dissoz. (Oliveri-Mandalà) 579.
Phenyloxyd, Krystallis. (Douzère) 86.
Phenyloxyisopropylthioharnstoff (Gabriel) 726.

Phenyloxymaleinsäure, Anhydrid (Bougault) 320.
Phenylpentensäuresulfosäure (Nottbohm) 796.
Phenylphosphat, Nitrier. (Hoeflake) 382.
Phenylpropionsäure, s.: *Hydrozimtsäure.*
Phenylpropylalkohol, u. HBr (Norris, Watt etc.) 557.
Phenylpropylbromid, u. HBr (Norris, Watt etc.) 557.
Phenylpropylenpseudothioharnstoff (Gabriel) 726.
Phenylsemicarbaziddithiocarbonsäure, Ester (Busch) 727.
Phenylsenföl, Verb., mit der Pyrazolinbase $C_{17}H_{16}N_2$ aus Hydrazin u. Benzalaceton (Kishner) 319.
Phenylsulfid (Friedmann) 485.
Phenylsulfosäuremonobrompentensäure (Nottbohm) 796.
Phenyltetrahydrothebaimin (Freund, Speyer) 327.
Phenyltetrahydrothebaiminmethinmethyljodid (Freund, Speyer) 327.
Phenyltetrahydrothebain (Freund, Speyer) 327.
Phenyltetrahydrothebenol (Freund, Speyer) 327.
Phenylthiodiazolcarbonsäure, Ester (Staudinger, Becker etc.) 894.
Phenylthiohydantionsäure, Ester (Johnson, Hemingwey) 1002.
Phenylthiolkohlensäure, Iminoäthylester (Knorr) 564.
Phenylthionin (Kehrmann) 62.
Phenylthiosemicarbaziddithiocarbonsäure, Ester (Busch) 727.
Phenylthiourazol, Na-Verb., u. C_2H_5J (Chandler, Acree) 563.
Phenyltolylacetyloxypyrrol (Almström) 139.
Phenyltolyläthan (v. Auwers) 1148.
Phenyltolylbenzoyloxypyrrol (Almström) 139.
Phenyltolylmethyltelluroniumjodid (Lederer) 381.
Phenyltolylpyrrolon (Almström) 141.
Phenyltolyltellurid (Lederer) 381.
Phenylvaleriandisulfosäure (Nottbohm) 796.
Phlobaphene, in Weinreben (Molisch) 404.
Phloionsäure (Scurti, Tommasi) 1117.
Phloretin (Fischer, Nouri) 1025. — u. Diabetes (Fromm) 1048.
Phloretinsäure, u. Ester, u. Acetylverb. etc. (Fischer, Nouri) 1025.
Phlorin, u. Diabetes (Fromm) 1048.
Phloroglucin, Farbenreakt. mit der Holzsubstanz u. HCl (Wichelhaus, Lange) 744. — Best., u. Furol (Votoček, Potměšil) 110.
Phlorrhizin, u. Diabetes (Fromm) 1048.
Phlorrhizinglucuronsäure, u. Diabetes (Fromm) 1048.
Phosphatese (Aktiebolaget Astra Apotekarnes Kemiska Fabriker) 617*.
Phosphatide, Verteil. in Geweben etc. (Maclean) 995.
Phosphatstoffwechsels, s.: *Stoffwechsel.*
Phosphin, u. Phenoxacetharzsäuren (Cohn) 1150.
Phosphor, Allotropie (Smits, Bokhorst) 167. — Röntgenspektr. (Siegbahn, Stenström) 549. — Dampf, Zerfall (Trautz) 1108. — Lsgg., kolloide (Aktiebolaget Kolloid) 1093*. — Refrakt., atomare, in organ. Verbb. (Arbusow, Iwanow) 308. — Verteil., in Eisen u. Stahl (Oberhoffer) 692. — gelber, Schwarzwerden (Rae) 786. — Lsg. in Ricinusöl, Verwend. in der Gasanalyse (Anderson, Biederman) 199. — s. a.: *Stoffwechsel.*
Phosphorige Säure, Äthylester, Atomrefrakt. des P (Arbusow, Iwanow) 309; Isomeris., Autokatalyse (Zawidzki, Staronka) 718.
Phosphorit (Wichmann) 1065.
Phosphoroxychlorid, u. Mol.-Gew. des Wassers (Oddo) 371.
Phosphorpentoxyd, Lsg., in Wasser (Balarew) 1106.
Phosphorsäure, Anreicherung, in Mineralien (Frank) 42*. — u. Ester, Mol.-Gew. (Balarew) 1106. — u. Wasserentziehung aus Reaktionsgemischen (Hofmann, Josephy) 113*. — Gemisch, mit Essig- u. Borsäure, u. H-Ionenkonz. (Prideaux) 712. — Ausnutzung durch Pflanzen (Pfeiffer, Simmermacher) 421. — Best., acidimetr. (Balarew) 1107; in Ggw. v. Phytin (Adler) 404; im Boden (Robinson) 160; in pflanzl. Stoffen (Zlataroff) 844; in Düngemitteln, nach Grete (Incze) 521. — citratlösl. in Thomasschlacke (Kroll) 280; u. Düngewrkg. der Thomasmehle (Mitscherlich) 765. — citratunlösl. Best. (Hunt) 239. — Mineralphosphate, u. Pflanzenernährung (Burlison) 826. — Äthylester, Atomrefrakt. des P (Arbusow, Iwanow) 309. — Ester, der Kohlenhydrate (Farbenfabriken) 244*; (Aktiebolaget Astra Apotekarnes Kemiska Fabriker) 617*. — s. a.: *Boden, Düngemittel, Düngung etc.*
Phosphorwasserstoff, Ausdehnungskoeff. (Leduc) 973. — monomolekularer, F. u. Kp. (Oddo) 372.
Phosphorwolframsäure, als Reagens auf Ferrosalze (Popesco) 427.
Photochemie (Blaschke) 714.
Photoelektrischer Effekt (Konstantinowsky) 299. — u. β-Strahlen (Epstein) 541. 715.
Photoelektrizität, u. Gase (Eichler) 632. —

lichtelektr. Empfindlichkeit, u. Volta-effekt (Krüger) 870.
Photographie, Präpp., Herst. (Eder, Valenta) 436. — u. Kolloidchemie; Entwicklungsbeschleunigung durch Alkohole (Lüppo-Cramer) 212; Entw. u. Schleierbildung durch Farbstoffe etc. (Lüppo-Cramer) 974. — Bahnen der α-Teilchen in photograph. Films (Ikeuti) 715. — kurzzeitige Aufnahmen, durch Röntgenröhren mit Glühkathode (Siemens, Halske) 439*. — Nachw. v. AgCl in photogr. Schichten (Valenta) 281. — Röntgenphotographie, Kontrastbildner (Bauermeister) 1097*. — Mikrophotographie, Verwend. v. Gaslichtpapier (Lindner) 1069. — Chromverstärkungsverf. (Crowther) 974. — Negative, Solarisation (Crowther) 974. — Platten, Wiedergabe schwacher Lichteindrücke, u. Vorbelichtung (Rheden) 869; Films etc. mit Farbzusatz (Sosna, Biedebach) 209*. — Mehrfarbenbilder (Lewisohn) 442*. — Ag-Bilder, Tonen u. Fixieren (Spitzer, Wilhelm) 118*. — sensitometr. App. (Odencrants) 870. — s. a.: *Bilder*.
Photometrie, photogr., Farbenskala (Baillaud) 973.
Phototropie, Umwandll., phototrop., bei monochromat. Licht (Padoa, Zazzaroni) 714.
Phrenosin (Rosenheim) 1171.
Phrenosinsäure (Rosenheim) 1171.
Phthalaldehydsäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571. — Ester (Gabriel) 386.
Phthalchlorbromanil (Chattaway, Clemo) 9.
Phthaldibromanil (Chattaway, Clemo) 9.
Phthaldichloranil (Chattaway, Clemo) 9.
Phthalid (Staudinger, Mächling) 892.
Phthalimidopropylmethylsulfid (Mylius) 1116.
Phthalimidopropylthiokohlensäure, Ester (Mylius) 1116.
Phthalimidopropylxanthogenat (Mylius) 1115.
Phthalimidozimtsäure (Gabriel) 386.
Phthalsäure, Ag-Salz, Ammoniakat (Bruni, Levi) 640. — Menthylalkylester (Cohen, Wooddroffe etc.) 322.
Phthalylaminophenanthrenchinon (Mukherjee, Watson) 658.
Phthalylbromtolylhydrazid (Chattaway, Hodgson) 472.
Phthalylnaphthylamin, Sulfochlorid (Farbwerke) 81*.
Phycoerythrin, Vork., im Nostoc (Teodoresco) 575.
Physikalische Chemie, Fortschritte (Herz) 296. — Arbb. van't Hoffs (Bruni) 1.
Physostigmin, Wrkg. (Ikeda) 188. — u. Sacralnerven (Macht) 505.
Phytasen, aus Malz (Adler) 404.
Phytin, u. Best. der Phosphate (Adler) 404.
Picolin (Pictet, Stehelin) 493. — u. Maleinsäure (Lutz) 216.
Piemontit (Balzac) 159.
Pieris Brassicae, Entw. der schwarzen Zeichnungen auf den Flügeln (Onslow) 1177.
Piezoelektrizität, v. Krystallen (Voigt) 539. 540.
Pigmentbraun, u. Vitalfärbung (Skraup) 822.
Pigmente, a. a.: *Farbstoffe etc.*
Pikraminsäure, u. Gelbsucht (Grélot) 234.
Pikrinsäure, u. Azoxyphenetol; Bldg. v. flüss. Krystallen (Svedberg) 211. — u. Gelbsucht (Lasausse) 156; (Grélot) 234; (Brulé, Javillier etc.) 510. — Ausscheid., durch den Harn (Murat, Durand) 22. — u. Nachw. v. Pikraminsäure im Harn (Grimbert) 33; (Barthe, Fredoux) 605. — Reaktt.; Nachw. im Harn u. Bier (Castets) 32. — Nachw., durch Bldg. v. K-Isopurpurat (Ydrac) 522; im Harn u. Eingeweiden (Kohn-Abrest) 848. — Salze, u. Koagulationsgeschwind. v. $Al(OH)_3$-Sol (Gann) 50. — Verb., mit Aminoacetophenon (Giua) 8.
Pikrotin (Horrmann) 130.
Pikrotindicarbonsäure (Horrmann) 130.
Pikrotinlacton (Horrmann, Wächter) 488.
Pikrotinsäure (Horrmann) 130. 814; (Horrmann, Wächter) 488.
Pikrotoxin (Horrmann) 130; (Horrmann, Wächter) 487.
Pikrotoxindicarbonsäure (Horrmann, Wächter) 488.
Pikrotoxinin (Horrmann) 131.
Pikrotoxinindicarbonsäure (Horrmann) 130.
Pikrotoxininsäure (Horrmann) 130.
Pikrotoxinonsäure (Horrmann, Wächter) 488.
Pikrotoxinsäure (Horrmann) 130; (Horrmann, Wächter) 487.
Pikrylaminodiäthylbenzylamin (Noelting, Kregczy) 1127.
Pilocarpin, Dissoz., Konstante (v. Weisse, Meyer-Lévy) 1030. — u. Bldg. v. Zucker aus Glykogen (Mc Guigan) 750. — u. Urease (Onodera) 1168. — u. Sacralnerven (Macht) 505. — Wrkg. (Führer) 832; u. Emetin (Pick, Wasicky) 832.
Pilze, in zuckerhaltigen Saftflüssen (Lindner) 613. — Wachstum, in Hühnereiern (Postolka) 755. — stärkeverzuckernde Enzyme erzeugende, Züchtung (Takamine) 205*. — getrocknete, Nachw. v. Hämagglutininen u. Hämolysinen (Galli-Valerio, Bornand) 774. — Schimmelpilze, Abbau v. sek. u. tert. Aminen (Ehrlich) 411; Pasteurisation (Thom,

Ayers) 336. — Hausschwamm, Holzansteckungsverss. (Wehner) 412. — Milchpilze (Herrmann) 664. — Steinpilze, Verdaulichkeit (Rubner) 940. — Aspergillus glaucus, Bldg. v. fluoresceinähnl. Stoffen (Klöcker) 672; oryzae, Amylasegehalt (Sherman, Taubery) 1042. — Sproßpilze, des Brauereibetriebes; Torulaceen; Pseudomycoderma vini (Will) 673. — Endomyces vernalis, u. Fettgewinnung (Lindner) 613. — Penicillium etc.; mikrophotogr. Aufnahmen (Lindner) 1069. — Boletus edulis, Darst. des Glucosamins (Ross) 1001. — Fusariumarten, u. Zus. der Kartoffeln (Hawkins) 515. — Knollenblätterschwamm, Giftigkeit (Kobert) 1177. — Inocybe frumentacea, Giftigkeit (Dittrich) 1055. — Oospora bronchialis (Sartory) 195; liquefaciens, cycloidea, radiata, lactis (Bobilioff-Preißer) 1052. — Scopulariopsis Koningii (Raymond, Parisot) 416. — Thrush-Fungus (Castellani) 192. — s. a.: *Bakterien, Hefen, Mikroorganismen etc.*

Pimarsäure, Nachw., in Styrax (Henze) 479.

Pimelinsäure (Posternak) 559.

Pinen, Vork., im Öl v. Cinnamomum Oliveri (Hargreaves) 1149. — Redukt., in Gegenw. v. Pt (Böeseken, Bilheimer) 171. — Chlor- u. Bromhydrat (Tsakalotos, Papaconstantinou) 1015. — Ozonid (Harries, v. Splawa-Neyman) 994.

Pininsäure, u. NH_3; α-, β-, γ-Pininsäure (Paul) 906.

Pinonaldehyd (Harries, v. Splawa-Neyman) 994.

Pinonsäure (Harries, v. Splawa-Neyman) 994.

Piperazin, Chlorat (Datta, Chondhury) 565.

Piperidin, Dissoz.-Konstante (v. Weisse, Meyer-Lévy) 1030.

Piperidoamylbenzoesäureester (v. Braun) 7.

Piperidobutylbenzoesäureester (v. Braun) 6.

Piperidylpyrrolidiniumbenzoat (v. Braun) 6.

Piperidylpyrrolidiniumbromid u. -jodid etc. (v. Braun) 6.

Piperin, Dissoz.-Konstante (v. Weisse, Meyer-Lévy) 1030.

Piperonal, u. H_2SO_4 (Sieburg) 200. — u. Acenaphthen (de Fazi) 568. — Phenylhydrazon, Tribromphenylhydrazon (Ciusa, Vecchiotti) 476.

Piperonalbrenztraubensäure, Semicarbazon (Bougault) 742.

Piperonylmethylglyoximperoxyd (Angeli) 795.

Piperonylphenylketon (Angeli) 795.

Pipetten, Gestelle 863. — Tropfpipetten (Moskovicz) 535. — Gaspipetten, nach Hempel 295. — f. alkal. Pyrogallollsgg. (Anderson) 363.

Pituitrin, Wrkg., u. Emetin (Pick, Wasicky) 832.

Placenta, u. spezif. proteolyt. Enzyme (Hulton) 1045.

Plagioklas, Ophitplagioklase, Dipyrisation (Lacroix) 769.

Planerit (Leitmeier) 422.

Plasma, s. a.: *Eiweiß, Protoplasma.*

Plastische Massen, s.: *Massen.*

Platin, Ni-Gehalt (de Rubies) 460. — des Handels, Zus.; u. Verflüchtigung beim Glühen (Burgess, Waltenberg) 724. 1113. — X-Strahlenspektr. (de Broglie) 724. — durch Emission v. positiven Ionen erzeugte Ströme, u. Potentialdifferenz (Richardson, Sheard) 642. — durch Kathodenzerstäubung erzeugte Schichten, Widerstand (Hobbs) 713. — Sol, Gestalt (Dießelhorst, Freundlich) 45. — Elektroden (Chem. Fabr. Grünau Landshoff etc.) 1093*. — u. Katalyse des H_2O_2 (Lemoine) 247. — u. Knallgaskatalyse (Hofmann, Ebert) 981. — u. katalyt. Redukt. (Böeseken) 125; v. Oxy- u. Aminobenzoesäuren (Houben, Pfau) 1014. — u. H_2O_2-haltige Säuren (Salkowski) 374. — u. Pd; u. Aktivier. v. Chloratlsgg., u. Best. v. H, u. CO (Hofmann) 598; (Hofmann, Schibsted) 600. — u. Leuchtgas, u. CS_2 etc.; Bldg. einer Pt-CS_2-Verb. (Mylius, Hüttner) 436. — Ersatz, in der Lampenindustrie 80. — Komplexsalze, elektr. Leitfäh. (Lorenz, Posen) 875. 876.

Platten, s.: *Photographie.*

Polarimeter, Na-Lampe (Foresman) 167.

Polarisation, Zirkularpolarisation (Gaubert) 466. — magnet. u. dielektr. (Livens) 716.

Poleiöl, u. Darm (Muirhead, Gerald) 504.

Polituren, Wachspolituren, flüss. (Lorenz) 360*.

Polydibromphenylenoxyd (Hunter, Olson etc.) 1133.

Polydichlorphenylenoxyd (Hunter, Olson etc.) 1133.

Polyglykolid, Bldg., aus Chloressigsäure (v. Euler) 313.

Polymerisation, mesomorphe, v. Ölen (Fahrion) 37.

Polymolybdänate (Rosenheim) 987.

Polypeptide, Isomerie (Fischer) 727. — aus Sericin (Harries, Stanford) 994. — u. Zuckerarten; Bldg. v. Humussubst. (Maillard) 1000. — u. peptolartige Fermente (Clementi) 68. — Spalt., enzymatische, u. Organextrakte (Clementi) 67. 500. — Best., im Blut (Amann) 430.

Polypeptidhydantoine, s.: *Hydantoine.*

Polyspermie (Bataillon) 335.

Polysulfide, Lsgg., u. Existenz v. blauem

S (v. Weimarn) 445. — Best., des Thiosulfat-S (Blumenthal, Averitt) 1071.
Polytrichum commune (Keegan) 497.
Polyvanadinate (Rosenheim) 987.
Polywolframate (Rosenheim) 987.
Pomaden, römische (Reutter) 165.
Porphyrin, Urin- u. Kotporphyrin, Wrkg. etc. (Fischer) 1159. 1160.
Porphyrinurie (Fischer) 1183.
Porzellan, Überzüge, metallfarbige (Lindner) 44*.
Potential, u. Thermionenströme (Lester) 634. — Oberflächenpotentiale v. wss. Lsgg. u. Isolatoren (Borelius) 447. — Potentialdifferenz bei Berührung zweier Elektrolyte (Gouy) 538. — u. Belichtung v. Oxydationsmitteln (Swensson) 551. — s. a.: *Elektr . . .*
Präcipitine, u. serolog. Prüfung v. Eiweißpräpp. (Schenk) 851. — Präcipitation (Serkowski) 664.
Prägefolie (Moctall) 246*.
Prasinit (Millosevich) 422.
Preußisch Blau, s.: *Berlinerblau.*
Primula vulgaris (Keegan) 1166.
Propan, Verbrenn., durch disruptive elektr. Entladung (Thornton) 371.
Propiolacton (Johansson) 558.
Propionaldehyd, Vork., im Daturaöl (Ssiwolobow) 227. — u. Nitrophenylhydrazon, u. Brauns Reagens etc. (Harries, Oppenheim) 992.
Propionsäure, Bldg., bei der Redukt. v. Trichloracrylsäure (Böeseken) 125. — u. katalyt. Redukt. mittels Pt (Böeseken, Bilheimer) 172.
Propylalkohol, Dampfdichte (Blackman) 714. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Aldehydalkoholate (Willcox, Brunel) 1114.
Propylbenzol, Kompressibil. (Richards, Shipley) 643.
Propylcyanessigsäure (Hessler) 791.
Propyldihydronorkodein (v. Braun) 18. 19.
Propylenglykolglucosid, Darst., mittels Emulsin (Bourquelot, Bridel etc.) 734.
Propylnitrit, Umwandl., in die Nitroverb. (Neogi, Chowdhuri) 996.
Propylnorkodein (v. Braun) 19.
Propylrot, u. Best. der H-Ionenkonz. (Clark, Lubs) 1068.
Proteasen, der Milch(Swiatopelk-Zawadzki) 828.
Proteine, Gehalt, der Samen, u. Keimung (Zlataroff) 332. — u. Titansäure (Denigès) 959. — Verdaulichkeit (Morgen, Beger etc.) 238. — s. a.: *Eiweiß.*
Proteinurie (Taylor, Miller) 1180.
Proteosomen (Loew) 331.
Protisten, s.: *Mikroorganismen.*
Protoplasma, der lebenden Zellen, Konstit. (Levi) 663. — u. H-, u. OH-Ionen (Križenecký) 152. — Vitalfärbung, Bindungsart der Farbe; Organotropie (Skraup) 822. — Verh., des Fettes, u. Emulsionen (Fischer, Hooker) 402. — Verh. der Proteosomen (Loew) 331.
Protozoen, Lähmung, durch Emetin, Papaverin etc. (Pick, Wasicky) 832. — des Bodens (Kopeloff, Lint etc.) 593. — s. a.: *Boden.*
Prunicyanin (Willstätter, Zollinger) 1155.
Pseudocerebrin (Rosenheim) 1171.
Pseudocubebin, Vork. (Halberkann) 331.
Pseudocumol, Kompressibil. (Richards, Shipley) 643.
Pseudocumolsulfochloramid (Dakin, Cohen etc.) 1048.
Pseudoindigoide (Claasz) 920.
Pseudokoprosterin (Windaus) 468.
Pseudomuscarin, u. Sacralnerven (Macht) 505.
Pseudopelletierin, Sulfat, Wrkg. (Loup) 1030.
Pseudophoenix vinifera Beccari, Fruchtkerne, s.: *Grains cartiers.*
Pteridium aquilinum Kuhn, s. a.: *Futtermittel.*
Puhlmanns Tee (Mannich) 836.
Pulegon, Ozonid, Ozonidperoxyd (Harries, Neresheimer) 993.
Pulver, Best., des Fettes (Philips) 242.
Pumpen, Wasserstrahlpumpen, Sicherheitsventil (Losanitch) 967. — Gaedesche Molekularluftpumpe, Laboratoriumstisch (Hörig) 365.
Purin, s. a.: *Stoffwechsel.*
Purostrophan 417.
Purpurin (Dimroth, Fick) 136; (Dimroth, Schultze) 138. 139. — Absorpt.-Spektr. (Meek, Watson) 659.
Pyknometerwägung (Bruhns) 423.
Pyrazol, Derivv. (Dains, O'Brien etc.) 1027.
Pyrazolon, Derivv. (Dains, O'Brien etc.) 1026.
Pyridin, Bldg. (Pictet, Stehelin) 492. — Dampfdichte (Blackman) 714. — Dichte etc. (Bramley) 128. — spezif. Wärme (Bramley) 476. — Überführungszahl v. $AgNO_3$ darin (Ssachanow, Grünbaum) 305. — wss. Lsg., Absorpt.-Spektr., u. Konz. (Baly, Tryhorn) 120. — Lösl. v. H_2S darin (Schneider) 560. — Redukt., katalyt. (Skita, Brunner) 496. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Alkylnitrite; Pyridinnitrat (Addy, Macbeth) 1164. — Addit. an Xanthogenate (Dubsky) 217. — Nachw., in mit denaturiertem Spiritus hergestellten Tinkturen (Kunz-Krause) 699. — Alkalimetallverbb. (Emmert) 60. — Chlorat (Datta, Chondhury) 566. — Verbb., mit

$CdCl_2 \cdot NiCl_2$ u. $CdCl_2 \cdot CuCl_2$ (Spacu) 579. — Verb., mit Phenol (Bramley) 474; mit Fe u. Acetylaceton (Weinland, Bässler) 493. — Homologe, Darst., nach Ladenburg, u. Katalysatoren (Tschitschibabin, Rjumschin) 146; Bldg., aus Eiweißkörpern (Maillard) 326; u. Maleinsäure (Lutz) 216.
Pyridindiazotat (Tschitschibabin, Rjasanzew) 229.
Pyridon, Bldg., beim Diazotieren v. Aminopyridin (Tschitschibabin, Rjasanzew) 228.
Pyridylhydrazin (Tschitschibabin, Rasorenow) 16.
Pyridylnitramin (Tschitschibabin, Rasorenow) 16.
Pyrit, Vork., (Krusch) 519; in Kohlekern 1187. — Krystalle, Konfiguration (Pfeiffer) 839. — u. Selbstentzündlichkeit der Kohle (Drakeley) 1201.
Pyroelektrizität, v. Krystallen (Voigt) 539. 540.
Pyrogallol, Extraktion der wss. Lsg. (Pinnow) 954. — u. Azoxyphenetol; Bldg. v. flüss. Krystallen (Svedberg) 211. — alkal. Lsg., Absorpt. in verschiedenen Pipetten (Anderson) 198. — Na-Verb., u. Best. v. O (Shipley) 1071.
Pyrogallussäure, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134.
Pyrogenisation (Blom) 39*.
Pyrokoll, u. HNO_3 (Hale, Hoyt) 576.
Pyronin, Konstit. (v. Braun, Aust) 57.
Pyrophosphorsäure. Mol.-Gew. (Balarew) 1106. — u. H_2O_2 (Ges. für chem. Ind. Basel) 530*. — u. Wasserentziehung aus Reaktionsgemischen (Hofmann, Josephy) 113*. — Giftwrkg. (Loew) 183.
Pyrosklerit (Comucci) 1188.
Pyroxen (Grubemann) 688.
Pyrrolblau, Auffassung als Indigoid (Claasz) 920.
Pyrrolcarbonsäuren, Ester, Verseif. (Korschun) 913; (Korschun, Gounder) 917.
Pyrrolidoamylbenzoesäureester (v. Braun) 7.
Pyrrolschwarz (Angeli, Alessandri) 735.
Pyryliumverbindungen (Dilthey) 1028.

Quarz, Krystallogr. (Liebisch) 768. — Röntgenogramm (Rinne) 543. — s. a.: *Kieselsäure.*
Quarzfäden, Viscos. bei niedrigen Tempp. (Guye, Einhorn-Bodzechowski) 372.
Quarzglas, Einschmelzen v. Metalldrähten (Podszus) 623*. — s. a.: *Apparate.*
Quecksilber, Spektr. (de Broglie) 375. 724; u. elektr. Feld (Wendt, Wetzel) 459. — Verdampfungswärme (Albertosi) 543. — mechanisch zerstäubtes; Elektronenladung (Targonski) 120. — Dampf, Verdichtung an abgekühlten Flächen (Knudsen) 447. — kolloides, Semen Lini als Schutzkolloid (Gutbier, Huber etc.) 785. — u. Hg-Oxyde, Hydrosole (Amberger) 305. — u. H_2O_2-haltige Säuren (Salkowski) 374. — u. Katalyse des H_2O_2 (Lemoine) 247. — u. Weißmetalle (Förg) 1198. — Anwendung, gleichzeitige, mit Salvarsan (Treupel) 513. — Best., in Salicylaten (Murray) 241; in Oleaten (Murray) 240. — Salze, u. Al-Blech (Minovici, Grozea) 109. — Verbb., Wertbest. (Strickland) 243; organ., u. Desinfekt. (Schrauth, Schoeller) 1054. — s. a.: *Amalgame.*
Quecksilber . . ., s. a.: *Mercur . . .*
Quecksilberäthylmercaptid (Gutmann) 86.
Quecksilberbenzylmercaptid (Gutmann) 86.
Quecksilberchlorid, Verb., mit Dimethylthiochromon (Simonis, Elias) 145.
Quecksilberhyponitrit (Rây, De) 169.
Quecksilberoxychlorid (Broeksmit) 723.
Quecksilberoxycyanid, baktericid. Wirkg. (Steenhauer) 506.
Quecksilberoxyd, Kolloid. (Amberger) 305.
Quecksilberoxydul, kolloid. (Amberger) 305.
Quellen, Mn-Gehalt (Jadin, Astruc) 108. 276.
Quercetin, der Rinde v. Pinus pinaster Sol. (Lepetit, Satta) 404.

Radioaktivität, u. Voltaeffekt (Sarasin, Tommasina) 47. — Gefäße zur Radioaktivierung v. Flüss. (Winkler) 359*. — s. a.: *Gesteine, Mineralien, Quellen etc.*
Radiobakter, s.: *Bakterien.*
Radioblei, s.: *Blei.*
Radium, therapeut. Anwendung (Auberg) 106. — Mesothorium-Ra-Behandl. v. Uterusblutungen (Pinkuss) 946. — Best., in Düngemitteln (Jorissen) 948.
Radium A, α-Teilchen, Bahnen in photogr. Films (Ikeuti) 715.
Radium D, Rückstoß, aus Radium C (Makower) 715.
Radiumemanation, des Erdbodens (Bandl) 30. — medizin. Anwendung etc. (Danne) 1. — s. a.: *α-, β-, γ-Strahlen, Strahlung.*
Radiumstrahlen, u. Salze (Mayer, Przibram) 633. — u. Färbung v. Mineralien (Doelter) 1063. — u. Hämolyse (Hausmann) 1038.
Rahm, Best., v. Fett (Lindet) 772.
Rainfarnöl, u. Darm (Muirhead, Gerald) 504.
Raps, als Stoff zum Speichern (Lamb, Evvard) 947.
Raseneisenerz, Lagerstätten (Gäbert) 275.
Rauch, Niederschlagen (Cottrell) 80.
Rauchgase, u. Pflanzen (Neger) 837. —

Best., v. SO_2 u. SO_3 (Nestell, Anderson) 239.
Reaktionen, rhythmische (Köhler) 864. — in anisotropen Flüss. (Svedberg) 211. — Wasserentziehung, mittels Phosphorsäure (Hofmann, Josephy) 113*.
Reaktionsgeschwindigkeit, s. a.: *Katalyse.*
Reaktionskompressor, Einlagerung von nebeneinander einzuführenden Sekundärstoffen in die Einlagedüse (Pawlikowski) 287*.
Reaktionstürme, zylindrische Füllkörper (Raschig) 205*.
Reaktol (Rühl) 515.
Reduktasen, v. Bac. coli communis (Harden, Zilva) 1040. — v. Trockenhefe u. Kaninchenmuskeln (Harden, Norris) 1040.
Reduktionen, katalyt. (Skita, Brunner) 495; Ni-Katalysatoren (van Thieme, Geitel) 244*; in Ggw. v. Pt u. Pd (Böeseken) 125. 171; u. Halogenbest. in organ. Verbb. (Busch, Stöve) 199; v. organ. Verbb. mit unedlen Katalysatoren; Wrkg. v. Kontaktgiften (Kelber) 720.
Refraktion, Brechungsindex, v. Flüssigkeitstropfen (Kright) 974. — Stäbchen- u. Eigendoppelbrechung (Ambronn) 213. 541.
Reibung, innere, s.: *Viscosität.*
Reis, als Nährmittel (Clementi) 500.
Reisbier, s.: *Spirituosen.*
Reismelde, Nährwert (Isleib) 421.
Reispuder (La Wall) 28.
Resaldol, u. Verdauung (Henrichs) 668.
Resorcin, u. Königswasser (Datta Chatterjee) 1134. — u. diazotierter Aminophenyläther (James Cook) 1009. — u. Phenoxacetharzsäuren (Cohn) 1150. — u. Hefegär. (Euler, Euler) 406. — u. Eiweißnachw. (Edelmann) 524. — Best., u. Furol (Votoček, Potměšil) 110.
Resorcindiacetharzsäure (Cohn) 1151.
Resorcindiacetsäure, u. CH_2O (Cohn) 1151.
Resorcindisazoanilin, u. $NaHSO_3$ (Woroshzow) 261.
Respiration, s.: *Atmung.*
Reten, Pikrat, u. Azoxyphenetol; Bldg. v. flüss. Krystallen (Svedberg) 211.
Rhamnose, Vork., im Harn (Zlataroff) 941. — aus Saponin (van der Haar) 911. — Röntgenogramm (Haga, Jaeger) 450.
Rhenaniaphosphat, Düngewrkg., Darst. etc. (Remy) 765.
Rhinanthaceen, Wurzelknöllchen, Vork. v. Bakterien (Jülp) 1032.
Rhodamine, s.: *Farbstoffe.*
Rhodanwasserstoff, Salze, u. Best. v. Ferro- u. Ferricyaniden (Knapman, Randall) 1192; Verbb., mit SO_2 (Ephraim, Kornblum) 722. — Cu-Salz, u. Wasser (Philip, Bramley) 646. — Verbb., Iminoester (Knorr) 563.
Rhodium, Gehalt v. Pt-Gefäßen, u. Verflüchtigung beim Glühen (Burgess, Waltenberg) 725. — u. O (Gutbier) 306. — u. Cl, u. Br (Gutbier) 306. — u. Leuchtgas (Mylius, Hüttner) 436.
Rhodochrosit, Konfiguration (Pfeiffer) 839.
Ricinolsäure, u. Ester, Redukt., katalyt.; Verh. der OH-Gruppe (Jurgens, Meigen) 962. — Best., in Ölpräparaten (Erban) 604. 1076.
Ricinusöl, Konstanten, u. Härtung (Backer) 703. — Zus.; Gehalt an Ölsäure etc. (Fahrion) 580. — Dest. (Fahrion) 37. — Lsgg., kolloide (Aktiebolaget Kolloid) 1093*. — Redukt., katalyt.; Verh. der OH-Gruppe (Jurgens, Meigen) 962.
Ricinussäure, s. a.: *Ricinolsäure.*
Riechstoffe, s. a.: *Ätherische Öle.*
Rindsfett, Unters. (v. Leent) 527.
Rinmans Grün (Hedvall) 1112.
Röntgenphotographie, s.: *Photographie.*
Röntgenstrahlen, s.: *X-Strahlen.*
Rösten, Ofen (Dewald) 860*.
Rohfaser, Best., in Mahlprodd. (Huggenberg) 956.
Rohrzucker, s. a.: *Saccharose, Zucker.*
Rohsolutol 418.
Rosanilin, Spektr. (Weigert) 449. — u. NH_4-Salicylat (Cohn) 1150. — Disulfit, u. Charakterisier. der Fette (François) 76.
Rosolsäure, als Indicator, u. Salze (Kolthoff) 277.
Rotation, u. Konstit. (Betti, Conestabile) 480; (Betti) 481. — Waldensche Umkehrung (Senter, Tucker) 1010. — Stellungsisomerie, u. Aktivität (Cohen, Wooddroffe) 322.
Rotationsdispersion, magnet., u. Elektronentheorie (Richardson) 368.
Rotbleierz, Analyse (Schaeffer) 240.
Rotlauf, s. a.: *Bakterien.*
Rubidium, Spektr. (Meißner) 634. — X-Strahlenspektr. (de Broglie) 723.
Rubidiumazid, Zers. (Tiede) 637.
Rubidiumhydroxyd, u. Ozon; ozonsaures Rb (Traube) 547.
Rubidiumparamolybdänat (Rosenheim) 988.
Rüben, Verwend., in der Brennerei (Windisch) 612. — Trocknen (Mottek) 246*. — s. a.: *Futtermittel.*
Rüböl, gehärtetes, Nachw. (Normann, Hugel) 1075.
Rufigallol, Absorpt.-Spektr. (Meek, Watson) 659.
Ruhr (Bertillon) 26. — Behandl. (Ziemann) 590. — Schutzimpfung (Plange) 104. — s. a.: *Bakterien.*
Ruhramöben, s.: *Bakterien.*
Rum, Zus. (Kayser) 273. 853.

Rumex (Jumeau) 236. — sanguineus (Keegan) 1166.
Rumicin (Jumeau) 236.
Ruthenium, Verwend. f. katalyt. Zwecke (Badische) 39*. — u. O (Gutbier) 466.
Rutheniumdioxyd (Gutbier, Leuchs etc.) 466.
Rutheniumtetroxyd (Gutbier) 465.
Rutil, Röntgenogramm (Haga, Jaeger) 450.

Sabal (Griebel) 419.
Saccharan, Farbentiefe (Koydl) 699; (Fallada) 699.
Saccharin, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134.
Saccharomyces, s.: *Hefen.*
Saccharophosphorsäure 684.
Saccharose, osmot. Druck (Berkeley, Hartley) 712. — Röntgenogramm (Haga, Jaeger) 450. — Gruppe, opt. Aktivität (Hudson) 1000. — Oxydation, durch $KMnO_4$ (Doroschewski, Pawlow) 217. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. CH_2O (Heiduschka, Zirkel) 1123. — Vergär. (Bokorny) 410. — Phosphat (Farbenfabriken) 244*. — s. a.: *Zucker.*
Säureamide, Hydrotropie (Neuberg) 971.
Säureanhydride, aliphat., Geschwind. der Hydratat. (Verkade) 171.
Säuren, Reaktt. (Chandler, Acree) 563. — saurer Geschmack, u. H-Ionenkonz. (Paul) 937. — teilweise neutralisierte Säuregemische, u. H-Ionenkonz. (Prideaux) 711. — organ., Leitfäh. (Wegscheider) 570; Additionsverbb., mit Estern (Kendall, Moore) 976. — Carbonsäuren (Badische) 530*; Leitfäh. (Oliveri-Mandalà) 577; Ausdehnungskoeff., Extraktionsgeschwind. (Pinnow) 954. — zweibas., Dissoz. (Wegscheider) 571; Konstanten (Adams) 1103. — dreibas., Dissoz. (Wegscheider) 572. — s. a.: *Amino-, Fettsäuren etc.*
Safran, Verfälschung (Tunmann) 282; (Pierlot) 847.
Safranin, u. Phenoxacetharzsäuren (Cohn) 1150. — u. Vitalfärbung (Skraup) 822.
Safrol, Vork., im Öl v. Cinnamomum Oliveri (Hargreaves) 1149.
Salatöl, Ersatz (Becker) 274; (Beythien, Hempel etc.) 1057.
Salbei, Anthocyane (Willstätter) 1153.
Salforkose, u. Raumdesinfekt. (Scholtz) 623*.
Salic . . ., s. a.: *Oxybenz . . . u. Oxyphen . . .*
Salicin, Bldg., in Pflanzen (Ciamician, Ravenna) 21.
Salicylalbiphenylenhydrazon, s.: *Salicylaldehyd*
Salicylaldehyd, alkoh. Lsg., Lichtabsorpt., Konz. (Baly, Tryhorn) 120. — u. Peroxydase (Bach) 744. — Biphenylenhydrazon (Blom) 1006. — Bromtolylhydrazon (Chattaway, Hodgson) 472. — Dibrom- u. Dichlorphenylhydrazon (Chattaway, Ellington) 473.
Salicylgalaktosid (Bourquelot, Aubry) 91. 262.
Salicyliden . . ., s.: *Salicylal . . .*
Salicylsäure, Lösl., in Bzl., u. Benzoesäure (v. Euler, Löwenhamm) 568. — u. Peroxydase (Bach) 744. — Salze, u. Koagulationsgeschwind. v. $Al(OH)_3$-Sol (Gann) 50. — NH_4-Salz, u. Rosanilin, u. Safranin etc. (Cohn) 1150. — Hg-Salz (Reutter) 12; Analyse (Murray) 241. — Osmyl-, Nickelo- u. Kobaltosalze (Barbieri) 1011. — Methylester, Vork. im äth. Öl des Tees (Deuss) 589. — Phenylester, Unters. (Maue) 851. — Kondens.-Prodd., mit CH_2O (Deutsch-Koloniale Gerb- u. Farbstoff-Ges.) 620*. — Homologe, Chloride (Wolffenstein) 117*.
Saligenin, u. Pflanzen (Ciamician, Ravenna) 21. — Galaktosid, s.: *Salicylgalaktosid.*
Salit (Grubemann) 688.
Salmiak, s.: *Ammoniumchlorid.*
Salpeter, s.: *Kalium-, Natriumnitrat, Düngung etc.*
Salpetersäure, Darst., Konstitut. (Schaefer) 979; aus der Luft (Scott) 355. — verd., Konz. (Norsk Hydro Elektrisk Kvaelstofaktieselskab) 113*; u. Phosphorsäure (Hofmann, Josephy) 113*. — Redukt., durch alkal. $CrCl_2$ (Traube, Passarge) 551. — Reakt., mit HCl (Briner) 83. — Assimilation (Baudisch) 183. 184; (Baudisch, Klinger) 184. — Nachw., Darst. der Diphenylaminschwefelsäure (Tönius) 347; u. Best. in Fleisch u. Wurst (Acél) 347. — Best., in Milch (Tillmans, Schneehagen) 348. — Salze, Osmose (Bartell, Hocker) 630; Redukt., im Boden (Wright) 594. — s. a.: *Luft, Stickoxyde.*
Salpetrige Säure, u. Oxydation v. Manganosalzen (Prandtl) 374. — u. Metallsalze, Wrkg. auf Wolle u. Seide (Lodge, Lodge) 286. — u. Bleichen v. Mehl (Scheringa) 675; (Steensma) 675. — u. Hydrazin; Bldg. v. N_3H (Sommer, Pincas) 49; (Sommer) 786. — Assimilation (Baudisch) 183. 184; (Baudisch, Klinger) 184. — Best., in Fleisch u. Wurst (Acél) 347. — Salze, Best., titrimetr. (Davisson) 1072.
Salvarsan, Biol. (Sieburg) 190. — Injekt. (Young) 1175; Todesfälle (v. Zumbusch) 28. — Anwendung, gleichzeitige mit Hg (Treupel) 513. — Ausscheid. nach Injektion (Engwer) 946. — Nachw., im

Harn (Freymuth) 697. — s. a.: *Diamino-dioxyarsenobenzol.*
Salvianin (Willstätter) 1153.
Salvin (Willstätter) 1153.
Salvinin (Willstätter) 1154.
Salze, Assoz. (Berkeley, Hartley) 712. — Hydrotropie (Neuberg) 970. 971. — wss. Lsgg., Dispers., ultraviol. (Heydweiller, Grube) 1. — Verfärbung, durch Becquerelstrahlen (Mayer, Przibram) 633. — Schmelz- u. Umwandlungserscheinungen, Best., App. (Jänecke) 547. — Lsgg., in organ. Mitteln, magnet. Suszeptibil. (Quartaroli) 629. — Reaktt. (Chandler, Acree) 563. — Wrkg. auf Wolle u. Seide in Ggw. v. Nitriten (Lodge, Lodge) 286. — u. lebende Pflanzen (Devaux) 232. — Neutralsalze, u. Indicatoren (Kolthoff) 277. — physiol. saure u. alkal., u. Bodenkrankheiten (Aberson) 948. — s. a.: *Elektrolyte, Ion . . . etc.*
Salzsäure, s.: *Chlorwasserstoff.*
Samen, Züchtung, Wiesensämereien (Lo Priore) 106. — Keimung, u. H_2O_2 (Demoussy) 149; Dunkelkeimer, u. Substrat (Kuhn) 826. — Analyse (Katz) 242. — des D. A. B. V., Prüfung (Kunz-Krause, Steinchen) 851. — undurchlässige (Harrington) 1184.
Samiresit (Waites) 1186.
Sandarck, s. a.: *Harze.*
Sandelholzöl (Schimmel) 1015.
Sanidin, Röntgenogramm (Rinne) 543.
Sapogenin (van der Haar) 911.
Saponine, Bedeutung, Klassifikation etc. (Kobert) 275. — u. H_2SO_4 (Sieburg) 201. — aus Grains cartiers (van Scherpenberg) 663. — aus rumän. Kleie (Kobert) 1177. — Polysciassaponine, Pharmakologie (van der Haar) 932; Guajac-, Saponariasaponine etc. (van der Haar) 911.
Sapphirin (Cornelius) 160.
Sauerstoff, Ausdehnungskoeff. (Leduc) 973. — Spektr. (Meißner) 634; infrarotes (Garrett) 635. — u. H, Katalyse, u. Os u. Chloratlsgg., u. Pt-Pd-Kontakt etc. (Hofmann, Ebert) 981. — flüss., Vakuumgefäß (Mewes) 206*. — aktiver, in festen Verbb. (Gesellschaft f. Chem. Ind. Basel) 530*. — Best., u. Pyrogallolnatrium (Shipley) 1071; mit Pyrogallollsg.; Pipetten (Anderson) 363; jodometr., in Wasser (Winkler) 277. — Trenn. v. Luft-N (Runge) 781*. — s. a.: *Atmung, Knallgas, Luft, Oxydation, Ozon etc.*
Saxatilsäure (Keegan) 1166.
Scandium, Röntgenspektr. (Siegbahn, Stenström) 549. — Trenn., v. seltenen Erden (Speter) 39*.
Schachtelhalmpulver (Griebel) 70.
Schamottewaren, ungebrannte (Gürtler) 1098*.
Scheelit, Röntgenogramm (Haga, Jaeger) 450.
Schellack, s.: *Harze.*
Schieferöl (Steuart) 1091.
Schilddrüsen, u. Jod (Marine, Rogoff) 834. — u. Blutkreislauf (Oswald) 669. — parathyreoidektomierte Hunde, u. Tetanie (Greenwald) 1181. — der Amphibien (Adler) 149. — Extrakt, Nachw. (Asher) 669. 830.
Schimmelpilze, s.: *Pilze.*
Schlämmung, fraktionierte (Jegher) 858*.
Schlagwetter, s.: *Explosion.*
Schlangengift, s. a.: *Toxine.*
Schleim, Bldg., Nachahmung (Fischer, Hooker) 925.
Schleimsäure (Behrend) 250.
Schmelzpunkt, u. Alkaligehalt des Glases (Dieckmann) 801. 803.
Schmieröle, Mineralschmieröle (Schmitz) 777. — Zylinderöl, f. Automobile, Oxydat. (Waters) 1085. — s. a.: *Degras, Mineralöl.*
Schmirgel, Vork. (Müller) 519.
Schokolade, Unters. (Beythien, Hempel) 677.
Schutzkolloide, s.: *Kolloide.*
Schwarzwasserfieber (Hintze) 943.
Schwarzwurzel, Zus. (Rubner) 938.
Schwefel, Darst., aus Erzen (Estelle) 620*; aus verdampfbaren, S-haltigen Stoffen (Urbasch) 1094*. — Ausscheid., aus Kautschukabfällen (Esch) 441*. — Entfern., aus Graphit (Donath) 546. — aus Sodarückständen der Leblancindustrie (Jurisch) 355. — Spektr. (Meißner) 634. — Röntgenspektr. (Siegbahn, Stenström) 549. — Lsgg., aller Farben des Spektrums; Existenz einer blauen Form (v. Weimarn) 445. — krystalline Form in Sphärolithen mit schraubenförmigem Bau (Gaubert) 213. — u. Octylen (Friedmann) 391. — u. Naphthene (Friedmann) 485. — u. Isomerie der Naphtholsulfide u. Sulfone (Hinsberg) 483. — der Moorböden, u. Pflanzenwachstum (Thörner) 419. 1082; (Kühl) 852. — Ausscheid., u. Fett, u. Kohlenhydrate (Tsuji) 1176. — Reinheitsbest., im Chancelschen App. (Vinassa) 1071. — Best., im Leuchtgas (Mylius, Hüttner) 437; in erschöpfter Gasmasse (Espenhahn) 520; im Harn (Salkowski) 958.
Schwefel . . ., s. a.: *Sulf . . . u. Thi . . .*
Schwefelchlorid, s. a.: *Trischwefelchlorid.*
Schwefelchlorür, u. Chlorphenol (Richter) 90.
Schwefeldioxyd, s.: *Schweflige Säure.*
Schwefelfarbstoffe, s.: *Farbstoffe.*
Schwefelkalkbrühen (Chapin) 160.

Schwefelkies, s.: *Pyrit.*
Schwefelkohlenstoff, u. Bzl. (Hildebrand) 1101. — u. Pt; Verb. Pt_2CS_2 (Mylius, Hüttner) 436.
Schwefelsäure, Bldg., auf Schwefelschwarzfärbungen (Zänker, Weyrich) 286. — wss. Lsg., Dichte (Holler, Peffer) 640. — Reakt., mit Formaldehyd (Sieburg) 200. — Wiedergewinn. in Petroleumfabriken (van Voorhout) 206*. — Best., im Wein (Pritzker) 520; (Baragiola, Schuppli) 605; im Harn, u. Benzidin (Drummond) 1190. — Salze (Heilbronn, Brandenburg) 1094*; Darst., Ofen (Dewald) 860*; ultrarote Eigenfrequenzen (Schaefer, Schubert) 452. — s. a.: *Schwefelsäurefabrikation.*
Schwefelsäureanhydrid, Best., in Rauchgasen (Nestell, Anderson) 239.
Schwefelsäurefabrikation (Petersen) 1197; (Waggaman) 1197. — Verwend. v. Kieserit u. Gips (Precht) 1082.
Schwefelwasserstoff, Ausdehnungskoeff. (Leduc) 973. — Spektr., infrarotes (Garrett) 635. — monomolekularer, F. u. Kp. (Oddo) 372. — Lösl., in Pyridin; u. Glucose (Schneider) 560. — u. katalyt. Wrkg. v. Ni (Kelber) 720. — Entfern., aus Leuchtgas (Andersson) 1091. — Titrier. (Enell) 842. — Best., im Wasser (Winkler) 1189. — Metallsulfide, Lösl. (Wells) 840.
Schweflige Säure, Ausdehnungskoeff. (Leduc) 973. — infrarote u. ultraviol. Adsorpt. (Garrett) 635; (Baly, Garrett) 635. — u. Kohlen (Fischer, Gluud) 1089. — u. NH_3 (Ogawa, Aoyama) 979. — u. Jodsäure (Berceller) 979. — u. Desinfekt. (Galaine, Houlbert) 274. — u. Laubblätter (Neger) 837. — u. Konservierung v. Fruchtmark (Serger) 940. — Nachw., in Gelatine (Frerichs) 283. — Best., in Rauchgasen (Nestell, Anderson) 239. — Salze, u. Best. v. Thiosulfat (Sander) 425. — Ester, arom.; Bldg., aus Thionylchlorid u. Phenolen (Richter) 1007. — Bisulfitverbb. der Azofarbstoffe (Woroshzow) 256. — Komplexverbb., mit Alkali- u. Erdalkaligemischen etc. (Ephraim, Kornblum) 721.
Schweinefett, anorm. (Rievel) 835. — Unters.; Schmelzpunktsdifferenzverf. v. Bömer (Arnold) 431.
Schweißen, Wassergas-, Thermit-, Widerstandsschweißen etc. (Schimpke) 611. — s. a.: *Metallurgie.*
Schwermetalle, s.: *Metalle.*
Schwerspat, s.: *Bariumsulfat.*
Schwimmbäder, Bakteriengehalt des Wassers (Ickert) 1050.
Scolezit, Röntgenogramm (Haga, Jaeger) 450.
Scopolin (Heß) 1166.
Scopulariopsis Koningii, s.: *Pilze.*
Secale cornutum, Vork., v. Tyrosin, Histidin u. Tryptophan (Fränkel, Rainer) 65.
Seegras, Jodgehalt (v. Itallie, v. d. Zande) 498.
Seetang, u. Industrie (Hendrick) 355. — als Futtermittel (Beckmann, Bark) 949.
Seide, Beschweren (Schmid) 1204*; mit $SnCl_4$ (Fichter, Müller) 963; Sn-Ersatz (Heermann) 704. — mit erhöhtem Glanz (Reidemeister) 1092*. — Färbungen durch Salze u. Nitrite (Lodge, Lodge) 286. — s. a.: *Färb . . ., Farb . . .*
Seif . . ., s. a.: *Verseif . . .*
Seifen, Industrie, Verwend. v. Wollfett (Schrauth) 528. — Seifenlamellen, elektr. Leitfäh. (Rickenbacher) 47. — Waschwrkg.; Ersatzmittel (Buchner) 963. — flüss., Kühlverf. (Ockel) 781*. — unl., u. $CaCl_2$, u. MgO_2; u. Kaliabwasser (Fischer) 700. — Ersparnis bei der Wasserenthärtung mit Permutit (Kolb) 285. — Kern- u. Tonseifen (Kühl) 435. — als Indicator (Sacher) 279. — Unters. (Beythien, Hempel) 677. — tonhaltige, Analyse (Stiepel) 696. 957; (Stadlinger) 957; (Thieme) 1077; (Grün, Janko) 1077; (Loebell) 1077. — Talk- u. Tonerdehaltige (Schaal) 613. — K- u. Na-Seifen (Lecoq) 703. — Ca-Seifen, Verhütung des Ausflockens in Waschbädern (Farbenfabriken) 616*. — Kresolseifen, baktericide Wrkg. (Vivario) 506; (Reich) 507. — Ersatz (Heiduschka) 357. 1084; (Löffl) 703. — Seifenwasser, Rückgewinnung der Fettsäuren (Scholz) 777.
Sekretin 418.
Sekretogen 418.
Selen, Modifikationen (v. Weimarn) 446. — Nachw., Unterscheid. v. As (Meunier) 1069. — Nachw., in Knochen- u. Zahngewebe (Gaßmann) 958.
Selenwasserstoff, monomolekularer, F. u. Kp. (Oddo) 372.
Seltene Erden, s.: *Erden, seltene.*
Semiazoanthrachinon (Gattermann, Ebert) 910.
Semicarbaziddithiocarbonsäure, Methyl-, Benzyl-, Nitrobenzylester (Busch) 727.
Senegin (van der Haar) 911.
Senföl, aus dem griechischen schwarzen Senf (Tsakalotos) 19. — u. B. typhi murium (d'Hérelle) 197.
Senso, Wrkg., Zus. (Shimizu) 749.
Sequoia gigantea (Keegan) 498.
Sericin, u. Ozon (Harries, Stanford) 994.
Serikose L (Farbenfabriken) 205*.
Serin, Vork., im Polypeptid aus Sericin (Harries, Stanford) 994. — u. Bldg. v. Harnstoff in der Leber (Löffler) 583.

Serozym (Herzfeld, Klinger) 335.

Serum, Fettgehalt, u. Buttergenuß (Cohn, Heimann) 668. — u. Phagocytose der Kohle u. Amylum (Ouweleen) 664. — Reakt., anamnestische, u. Gruber-Widalsche Reakt. (Conradi, Bieling) 1061. — u. Inaktivierung des Meerschweinchenkomplements durch Cobragift (Nathan) 927. — serolog. Prüfung v. Eiweißpräparaten; Verss. mit Tannin- u. Eisenalbuminat (Schenk) 851. — Therapie, des Tetanus (Gottlieb, Freund) 72. — antitoxisches (Homer) 1172. — antiexanthemisches, Verwend. bei Typhus (Nicolle, Blaizot) 197. — Abderhaldens Dialysiervers.; Schicksal des Komplements (Kafka) 191. — Komplement, Meerschweinchenserum, Konstit. (Leschly) 333. 745. — Komplementbindung bei Variola (Habetin) 157. — Komplementbildung, u. Typhusdiagnose (Fürst) 682. — Komplementablenkungsreakt. bei Typhusgeimpften (Schnabel) 582. — s. a.: *Blutserum, Enzyme, Immunität, Bakterien etc.*

Sidol (Beythien, Hempel) 678.

Siedepunkt, u. krit. Temp. (Herz) 972.

Sikkative (Mühle) 435. — s. a.: *Firnis.*

Silber, Konfiguration (Pfeiffer) 839. — Gitter (Vegard) 768. — Spektr. (Meißner) 634. — X-Strahlenspektr. (de Broglie) 723. — Polarisation, u. Alkohole (Isgaryschew) 212. — Dampf, Verdichtung an abgekühlten Flächen (Knudsen) 448. — kolloidales, Gestalt der Teilchen (Dießelhorst, Freundlich) 45; Semen Lini als Schutzkolloid (Gutbier, Kuhn etc.) 785; Flohsamenschleim als Reduktionsmittel (Gutbier, Huber) 865. — Überführungszahl in Anilin, Pyridin etc. (Ssachanow, Grünbaum) 305. — Atomgew.; Gehalt an Gasen (Guye, German) 596. — u. O; u. $Cr(OH)_3$ (Milbauer) 1111. — Feinsilber, u. O (Roman, Stahl etc.) 4; (Stahl) 1083. — u. H_2O_2-haltige Säuren (Salkowski) 374. — Elektroanalyse, mit AgCl (Schoch, Crawford) 1072. — Best., gravimetr. (Murmann) 427. — Salze, Ammoniakate (Bruni, Levi) 639. — Eiweißsilberglykocholatverbb. (Farbwerke) 81*. — s. a.: *Photographie.*

Silberbromat, Verb., mit NH_3 (Bruni, Levi) 640.

Silberbromid, Sol, Ausflockungsreakt. (Lüppo-Cramer) 974.

Silberchlorat, Verbb., mit NH_3 (Bruni, Levi) 639.

Silberchlorid, Redukt., durch Zn (Gawalowski) 723. — Nachw., in photogr. Halogensilberschichten (Valenta) 281.

Silberchromat (Milbauer) 1111.

Silberdichromat, Fällung, rhythmische (Köhler) 864.

Silberhyponitrit (Rây, De) 169.

Silberjodat, Verb., mit NH_3 (Bruni, Levi) 640.

Silberlegierungen, mit Be (Oesterheld) 983. — Silberlot (Wachwitz) 44*.

Silbermanganat, Verb., mit NH_3 (Bruni, Levi) 640.

Silbernitrat, Überführungszahl (Ssachanow, Grünbaum) 305. — ammoniakal., u. CO (Hofmann) 599. — u. Zuckerarten (Kolthoff) 694. — Verb., mit Kreatinin (Smorodinzew) 21.

Silberoxyd, Verb., mit NH_3 (Bruni, Levi) 639.

Silberperchlorat, Verb., mit NH_3 (Bruni, Levi) 639.

Silberselenat, Verb., mit NH_3 (Bruni, Levi) 640.

Silberselenit, Verb., mit NH_3 (Bruni, Levi) 640.

Silbersulfat, Verb., mit NH_3 (Bruni, Levi) 640.

Silbersulfit, Verb., mit NH_3 (Bruni, Levi) 640.

Silbervoltameter, s.: *Voltameter.*

Silicate, s.: *Kieselsäure.*

Silicide (Wedekind, Pintsch) 706*.

Silicium, u. X-Strahlen (Debye, Scherrer) 542. — Röntgenspektr. (Siegbahn, Stenström) 549. — thermoelektr. Verh.; Gleichrichterwrkg.; Stellung in der elektrochem. Spannungsreihe (Fischer, Baerwind) 722. 873. — Gruppe, Darst. der Elemente (Ehrich, Graetz etc.) 114*.

Siliciumdioxyd, s.: *Kieselsäure.*

Siliciumwasserstoff, monomolekularer, F. u. Kp. (Oddo) 372.

Skabies, Behandl. (Flusser) 1182.

Skleropelit (Salomon) 1065.

Skolezit (Koechlin) 1185.

Skorbut (Labor) 681.

Smaragd, Vork. (Bauer) 1186.

Soda, s.: *Natriumcarbonat.*

Sojabohnen (Heinze) 589. — Gehalt, an Urease (Wester) 581.

Sol, s.: *Kolloide.*

Solanum Lycopersicum, Keimung (Kuhn) 826.

Somnacetin 418.

Sonnenblumenöl (Bock) 420.

Sorbinsäure (Nottbohm) 796. — Redukt., katalyt. (Böeseken) 125.

Sorghum, HCN-Gehalt (Willaman, West) 516. — Wasserbedarf (Miller) 827.

Spargeln, Nährwert (Rubner) 155.

Spartein, Dissoz.-Konstante (v. Weisse, Meyer-Lévy) 1030. — Wrkg. (Ikeda) 188.

Speichel, u. Verdauung (Maxwell) 232. —

Nachw., v. Harnsäure (v. Noorden, Fischer) 828.
Speisefette, alkalihaltige (Prescher) 1057. — s. a.: *Fette, Margarine.*
Speisen, s.: *Nahrungsmittel.*
Speiskobalt (Beutell) 1187.
Spektralanalyse (Emich) 871.
Spektrum, u. Atommodelle (Gehrcke) 871. — Starkeffekt (Epstein) 541; (Evans) 871; u. Zeemaneffekt (Sommerfeld) 1109. — u. elektr. Feld (Wendt, Wetzel) 459. — zweiatomiger Verbindungsgase im ferneren Ultrarot (Mandersloot) 49. — Absorpt.-Spektr., Best. (Weigert) 448. — Lichtemission in Spektralserien (Stark) 1. — Emissionsspektr., u. Industrie (Lewis) 954. — rotes u. infrarotes (Meißner) 634. — Hochfrequenzspektr., Vakuumspektrograph (Siegbahn, Friman) 365; der Elemente Tantal-Uran (Siegbahn-Friman) 723. — Resonanzspektr. (Silberstein) 870. — Bandenspektr.; Gesetzmäßigkeiten (Kilchling) 48. — Linienbreite (Mandersloot) 541. — Struktur verbreiterter Spektrallinien (Merton) 49. — neue Liniengruppe (Reihe M) in Spektren v. hoher Frequenz (Siegbahn) 213. — γ-Strahlen- u. X-Strahlenspektr. (Swinne) 1105. — X-Strahlenspektr., an gekrümmten Krystallflächen (Cermak) 866; der Schwermetalle (de Broglie) 375; der Elemente Na-Cr (Siegbahn, Stenström) 549; der Elemente Br bis Bi (de Broglie) 723. — der Acetylenflamme (Coblentz, Emerson) 1113. — H-ähnliche, Feinstruktur (Debye) 1104.
Spezifisches Gewicht, s.: *Dichte.*
Sphingosin (Rosenheim) 1171.
Spiegeleisen, s.: *Eisen.*
Spinat, Verdaulichkeit der Zellmembran (Rubner) 939.
Spirituosen, Palmwein, Reisbier, Mahuaschnaps (Fischer) 853. — Kognak, Aromatisier.; Verwend. v. Palmfrüchten (Griebel, Bames) 102; Bewertung (Jonscher) 338. — Liköre, Curaçao, Anisette etc., Best., der äther. Öle (Marcille) 849; (Ronnet) 850; (Muttelet) 850; (Bonis) 850; (Rocques) 851.
Spiritus, vergällter, Nachw., in Tinkturen (Kunz-Krause) 699. — Brennerei, Verwend. v. Rüben (Windisch) 612. — s. a.: *Äthylalkohol.*
Sprengstoffe (Dinamite Nobel-Società Anonima) 965*. — in Kugelform (Hoynes) 782*. — Verwend. v. flüss. Luft (Günther) 1203. — Zündverf. f. Sprengladungen (Baldus, Kowastch) 210*. — Sprengkapseln (Förg) 1203. — s. a.: *Explos . . .*
Stärke, Darst., aus Kartoffeln etc. (Peche) 294*. — Spaltenbildung (Reuß) 961. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. CH_2O (Woker) 1033. — Acetylier., Acetolyse (Böeseken, v. d. Berg etc.) 173. — Verzuckerung, durch Speicheldiastase (Maxwell) 232. — Autolyse (Biedermann) 406. — u. Amylasen (Sherman, Baker) 1124; Bldg., v. Glucose (Sherman, Punnet) 1124. — Abbau, in Pflanzen, u. Maltase (Davis) 1168; (Daish) 1169. — Phagocytose, u. Serum (Ouweleen) 669. — Best., in Wurstwaren (Großfeld) 31. — Weizenstärke, Industrie (Goldbeck) 1084. — aus Brot, Verflüss., im Magen (Effront) 69. 675. — s. a.: *Amyl . . ., Diastasen etc.*
Stahl, Magnetismus (Ball) 700. — Zus., u. Korrosion (Aitchison) 700. — Verteil., des P, Ätzmittel (Oberhoffer) 692. — u. Farböle (v. Hoek) 610. — Desoxydieren (König) 439*. — Verzinkung u. Verzinnung (Altpeter) 611. — Best., v. C, App. 863; (Klees) 968; (Ströhlein) 968. — Werkzeugstahl, Schneidfäh., u. Brinell- u. Skleroskophärte (Arnold) 1083. — Kupferstahl, Korrosionswiderstand (Buck, Handy) 434. — Chromstahl, Vanadinstahl, Wolframstahl etc. u. H_2SO_4 (Aitchison) 375. — s. a.: *Eisen.*
Standgefäße, zum Abmessen kleiner Flüssigkeitsmengen (Wohack) 627.
Stann . . ., s. a.: *Zinn . . .*
Stannichlorid, u. Bzl., Lösl. (Hildebrand) 1101. — Aufnahme durch Seide (Fichter, Müller) 963.
Stannochlorid, u. Oxydation organ. Verbb. durch $KMnO_4$ (Doroschewski, Pawlow) 217.
Stative, aus Eisen, f. Pipetten etc. 863.
Staub, Niederschlagen (Cottrell) 80. — Bekämpfung, u. $MgCl_2$ (Monaco) 1081.
Stearinsäure, Gemisch, mit Arachin- u. Behensäure, Schmelzpp. (Normann, Hugel) 1075. — Best., in Butterfett (Holland, Reed etc.) 350. — Phenylester (Hoeflake) 383.
Stearolsäure, Isomere (Posternak) 558.
Stearoxysäure (Posternak) 559.
Steine, feuerfeste (Kelley) 356; (Krieger) 625*. — künstl., f. Bodenbelag (de Vogel, v. Calcar) 1092*.
Steingut, poröses (Goltstein) 362*. — Überzüge (Lindner) 44*.
Steinholz, aus MgO u. Mg-Salzen (Wallin) 362*.
Steinkohle, Gehalt, an seltenen Gasen (Moureu, Lepape) 1202. — Extrakt., mit Bzl. (Fischer, Gluud) 1089. — Überführ., in lösl. Stoffe, u. Ozon (Fischer) 1090. — Heizwert (v. Jüptner) 1079.
Steinkohlengas, -teer, s.: *Leuchtgas, Teer.*

Steinsalz, s.: *Natriumchlorid.*
Stellit (Haynes) 374.
Stereo . . ., s. a.: *Rotation.*
Stereocaulsäure (Keegan) 1166.
Sterilin (Pinkuss) 513.
Sterilisation, v. Flaschen etc. (Zahm-Manufacturing) 293*. — s. a.: *Wasser etc.*
Sterolin 418.
Stickoxyd, Ausdehnungskoeff. (Leduc) 973. — u. NO_2, u. N_2O_4 (Küng) 451.
Stickoxyde (Blom) 39*.
Stickoxydul, Ausdehnungskoeff. (Leduc) 973. — Redukt., durch ammoniakal. $CrCl_2$ (Traube, Passarge) 551.
Stickstoff (Hausheer) 354. — reiner, Darst., durch Zers. v. Aziden (Tiede) 636. — Ausdehnungskoeff. (Leduc) 973. — aktiver (Strutt) 545; Bldg. v. Nitriden etc. (Tiede) 636. — u. Argon (Holst, Hamburger) 546. — asymmetr. (Wedekind, Mayer) 10; Stereoisomerie bei Verbb. mit 2 ungleichen asymm. N-Atomen (Wedekind, Goost) 11. — Verteil., in Geweben (Cathcart) 1172. — Umwandl., im Boden (Wright) 593; u. As (Greaves) 752. — Ausnutzung durch Pflanzen (Pfeiffer, Simmermacher) 421. — unl., der Düngemittel, Ausnutzung (Pember, Hartwell) 237. — Rest-N, Verteil. zwischen Blutkörperchen u. Plasma (Bang) 97. — Nichtprotein-N, lösl., des Bodens (Potter, Snyder) 237. — Best., nach Kjeldahl (Falk, Sugiura) 843; Abwägeschiffchen (Baumann, Großfeld) 968; Wrkg. des Zuckerzusatzes (Nolte) 280. — Trenn., v. Luft-O (Runge) 781*. — Amino-N, Best., durch Gasanalyse (Emslander) 770. — Verbb. (Lindblad) 616*. — s. a.: *Amino . . ., Bodenbakterien, Düngung, Elementaranalyse, Luft etc.*
Stickstoffdioxyd, u. N_2O_4, u. NO (Küng) 451.
Stickstoffsäure, Bldg. beim bakteriellen Abbau v. Nitraten (Baudisch) 183.
Stickstofftetroxyd, u. Mol.-Gew. des Wassers (Oddo) 371. — u. NO_2, u. NO (Küng) 451.
Stickstoffwasserstoffsäure, Leitfäh. (Oliveri-Mandalà) 578. — Bldg., aus HNO_2 u. N_2H_4 (Sommer, Pincas) 49; (Sommer) 786. — Katalyse (Oliveri-Mandalà) 1105. — Alkali- u. Erdalkalisalze, Zus., u. Darst. v. N (Tiede) 636.
Stiefmütterchen, Farbstoffe (Willstätter, Weil) 1156.
Stoffwechsel, u. Kriegskost (Loewy, Zuntz) 502. — des Menschen, Energiebedarf (du Bois) 678. — N-Stoffwechsel, des Hundes (Caldwell, Clotworthy) 1195. — Ca-Stoffwechsel; Gehalt der Crustaceen (Paul, Sharpe) 151. — respiratorischer, u. Urethannarkose (Henriques) 68. — Milchsäurestoffwechsel, im isolierten Herzen (Tsuji) 668. — Fettstoffwechsel, der Katzenniere (Mottram) 829. — Zuckerabbau, u. Diabetes (Stepp) 941. — Kohlenhydratstoffwechsel, u. Leukocyten (Levene, Meyer) 151; der überlebenden Kaninchenleber (Abelin) 98. — Kohlenhydrat- u. Phosphatstoffwechsel, bei Diabetes (Euler, Svanberg) 942. — Purinstoffwechsel, u. Fett, u. Kohlenhydrate (Umeda) 1175. — Eiweißstoffwechsel, u. Fett, u. Kohlenhydrate (Tsuji) 1176; u. Ernährung (Umeda) 1176. — s. a.: *Atmung, Diabetes, Ernährung, Verdauung etc.*
Strahlen, Messung, quantitative (Ledoux-Lebard, Dauvillier) 121. — s. a.: *Ion . . ., Kanalstrahlen, Radiumemanation, Strahlung etc.*
α-Strahlen, Streuung (Makower) 715. — Geschwindigkeitsabnahme in Materie (Flamm, Schumann) 634. — Bahnen in photographischen Films (Ikeuti) 715. — u. Wasserstoff (Bose) 716.
β-Strahlen, u. lichtelektrischer Effekt (Epstein) 541. 715. — aus teilweise absorbierten γ-Strahlen erzeugte, Energie (Biggs) 120.
γ-Strahlen, Energie der v. teilweise absorbierten γ-Strahlen erzeugten sek. β-Strahlen (Biggs) 120. — u. X-Strahlen (Swinne) 1105.
X-Strahlen (Bragg) 543. — Theorie (Barkla) 716. — u. Magenchemismus (Bruegel) 68. — Interferenz (Keesom) 542. — Spektr. (de Broglie) 723. — charakteristische Ränder (Taylor) 543. — Energie, Messung (Veifa-Werke) 291*. — Messung der ausgesandten Elektronen (Bedreag) 451. — u. Paralleloedersystem (Beckenkamp) 108. — u. γ-Strahlen (Swinne) 1105. — u. Glasfärbung (Mayer, Przibram) 634. — Katoptrik, Anwend. auf Spektrographen mit wirklichen Brennp. (Gouy) 975. — Zers. (Debye, Scherrer) 542. 1105. — u. Mäuse (Blumenthal, Karsis) 946. — u. Tumor (Fränkel, Fürer) 415. — Schutz; Anaphylaxie (Richet) 341; (Bergonié) 340. — Best. (Ledoux-Lebard, Dauvillier) 975; der Intensität (Reiniger, Gebbert etc.) 291*. — Gummihandschuhe zum Arbeiten in Ggw. der Strahlen (Guinochet) 25. — s. a.: *Spektrum.*
Strahlung, Gesetz, v. Planck (Green) 869. — Konstante des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes (Gerlach) 452. — schwarze, Messung, u. CO_2- u. Wasserdampfgehalt der Luft (Gerlach) 452. — s. a.: *Ultrarote Strahlung.*
Stramonium (Miller) 498.

Strengit (Koechlin) 1185.
Streudüsen, f. Flüss. 296.
Strontianit, Röntgenogramm (Jaeger, Haga) 450.
Strontium, Vork., in Seegras (v. Itallie, v. d. Zande) 498. — X-Strahlenspektr. (de Broglie) 723. — u. Nachw. v. Ca (Raikow) 844.
Strontiumazid, Zers. (Tiede) 637.
Strontiumchromat (Milbauer) 1111.
Strontiumhyponitrit (Rây, De) 169.
Strontiumjodid, Verbb., mit SO_2 (Ephraim, Kornblum) 722.
Strontiumoxyd, u. O; u. $Cr(OH)_3$ (Milbauer) 1110.
Strophanthidin, Wrkg. (Straub) 272.
Strophanthin, Resorbierbarkeit (Straub) 408. — Kombéstrophanthin, Wrkg. (Straub) 272.
Strophanthus, Giftigkeit (Neumann) 755. — u. Herztonus (Tait, Pringle) 749.
Strychnin, Dissoz.-Konstante (v. Weisse, Meyer-Lévy) 1030. — opt. Eigenschaften (Wright) 1071. — u. Phenoxacetharzsäuren (Cohn) 1150. — Wrkg., segmentweise (McGuigan, Keeton etc.) 233. — u. Muskeln (Hammett) 504. — Nachw., neben Chinin (Filippi) 604. — Sulfat, Röntgenogramm (Haga, Jaeger) 450.
Strychnol 418.
Stuhl, s.: *Faeces.*
Styphninsäure, Verb., des Methylpyridons (Fischer, Chur) 739.
Styrax (Henze) 479.
Styrol, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134; (Datta, Fernandes) 1134.
Styrylbenzthiazolin (Claasz) 143.
Subcutin 418.
Subcutinmundwasser (Floer) 159.
Suberogensäure (Scurti, Tommasi) 1117.
Succinylbisaminonitrotolan (Ruggli) 800.
Sucrose, u. Leukocyten (Levene, Meyer) 152.
Süßstoffe, künstl. (Siedler) 1048.
Sulfanilsäure, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — NH_4-Salz, u. Farbstoffe (Cohn) 1150.
Sulfanilsäurediazonaphthol, s.: *Tropäolin 000, Nr. 1.*
Sulfanilsäurediazonaphthylamin, u. $NaHSO_3$ (Woroshzow) 259.
Sulfate, s.: *Schwefelsäure.*
Sulfinfarbstoffe, s.: *Farbstoffe.*
Sulfitcelluloseablauge (Kubelka) 1091. — Verwert. (Tartar) 609. — Analyse (Häggland) 691.
Sulfo . . ., s. a.: *Schwefel . . . u. Thio . . .*
Sulfoanthranilsäure (Friedländer) 262.
Sulfobenzoemethylestersäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Sulfobenzoesäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Sulfobenzolazoanthrol (Sircar) 1129.
Sulfobenzolazonaphthol (Sircar) 1130.
Sulfobenzolazophenol (Sircar) 1130.
Sulfobenzolazotetrahydronaphthol (Sircar) 1129.
Sulfocyan . . ., s. a.: *Rhodan . . .*
Sulfoform (Kaufmann) 1061.
Sulfonchloridpentensäure (Nottbohm) 797.
Sulfone, heterocyclische (Claasz) 490. 737.
Sulfonphthaleine, u. Best., colorimetr., der H-Ionenkonz. (Lubs, Clark) 1068.
Sulfooxythionaphthen (Friedländer) 263.
Sulfooxythionaphthencarbonsäure (Friedländer) 263.
Sulfophenylthioglykolcarbonsäure (Friedländer) 263.
Sulfosäuren, arom., Alkalisalze (Maxim) 619*.
Sulfothioglykolcarbonsäure (Friedländer) 262.
Sulfothionaphthenindolindigo (Friedländer) 263.
Sulfoxyde (Finzi) 1131.
Sulfurate (v. Weimarn) 445.
Sulfurylindigo (Claasz) 737.
Sulfurylindoxyl (Claasz) 490. 620*. — u. HNO_2 (Claasz) 737.
Sulfurylindoxylindolindigo (Claasz) 492.
Sulfurylindoxylmethylketon (Claasz) 492.
Sulfurylindoxylphenylketon (Claasz) 492.
Sulfurylindoxylsäure, Ester (Claasz) 492.
Sulfurylisatin (Claasz) 737.
Superphosphate, u. Zuckerfabrikation (Wiesner) 356. — zerkleinerte, getrocknete, (Hilbert) 42*. — u. NH_3, Ammoniakphosphate (Klingbiel) 372; (Besemfelder) 420.
Supersan 418; (Berliner) 73.
Suppenwürze, Maggis (Winsauer) 678.
Suprarenin, s.: *Adrenalin.*
Suspensionen, Klärung, Anwend. der Fliehkraft (Ayers) 866.
Syenit (Lacroix) 1187.
Sylvin, s.: *Kaliumchlorid.*
Syphilis, Wassermannsche Reakt. (Schmidt) 105. 761; (Halle, Přibram) 608; (Müller) 761; u. Amboceptorquantität (Dymling) 760; u. Organextrakte (Jaiser) 235; Hamsterkomplement statt Meerschweinchenkomplement (Reinhardt, Oeller) 926. — Behandl., mit der Arsensilberbromdiantimonylverb. v. Danysz (Dalimier, Lévy-Franckel) 343. — Hg- u. Salvarsanbehandl. (Gennerich) 759. — Nachw., v. Spirochaete pallida (Hage) 79; (Levin) 353.
Systeme, s.: *Kolloide, Lösungen, Phasenlehre etc.*

Tabak, Ba-Gehalt (Artis, Maxwell) 1167. — Nicotingehalt (Brezina) 275; Verminderung (Kraus) 624*. — Wertsteigerung (Kraus) 1098*. — Biochem., Best., der N-Subst. in den Blättern (Paris) 1079. — Mosaikkrankh. (Allard) 940. — Entgiften des Rauches (Müller) 624*. — Best., v. Nicotin (Kissling) 524. — Extrakt., u. Sauerwurm des Weines (Topi) 102.
Tabl. Secalis „Loster" (Oppenheim) 1062.
Tachin 418.
Takadiastase, s.: *Diastasen.*
Talg, Nachw., in Butter (Amberger) 351. — Best., im Gemisch mit Schmalz (Prescher) 1057.
Talgol (v. Leent) 526.
Talk, in Seifen (Schaal) 613. — Unters. (Rapp) 349.
Tannin, Zus. (Luftensteiner) 815. — Kolloidchem. (Navassart) 59. — u. Formaldehyd, u. H_2SO_4 (Sieburg) 200. — s. a.: *Gerb . . .*
Tanninsäure, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134.
Tantal, Spektr. (Siegbahn, Friman) 723. — Mineralien, in Madagaskar (Waites) 1186. — Analyse (Moir) 1191.
Taririnsäure, Überführ. in Stearolsäure (Posternak) 558.
Taurin (Bergell) 877.
Tautomerie, u. mechan. Theorie des Lebens (Redgrove) 747. — s. a.: *Isomerie.*
Teakholz, Austrocknen, Best. (Sircar) 353.
Technik, u. Unterricht (Reisenegger) 852.
Technische Chemie, s.: *Chemische Industrie etc.*
Tee, Aschen-Gerbstoffgehalt etc. (Deuss) 588. — Unters. (Besson) 589. — Extrakt (Gebhardt) 44*.
Teer, Darst., aus Heizgas (Purves) 1091. — Verwert. (Wagner) 615. — Dest. (Leinveber) 246*; (Ludwig) 1091; in England (Coleman) 1202. — Verdampfungsapp. (Vogt-Gut) 82*. — Braunkohlenteer, Dest., Extraktion mit Bzn. u. Bzl. etc. (Fischer, Schneider) 963.
Teeröl, Dest., im Vakuum (Porges, Neumann etc.) 708*.
Teerschotterdecken, Bindemittel (Studer) 625*. 862*.
Tegoglykol (Bachem) 1062.
Teigwaren, Unters. 428. — Nachw., der Eier (Schaffer, Gury) 431.
Tellur, Modifikationen (v. Weimarn) 446. — X-Strahlenspektr. (de Broglie) 724. — Verbb., opt.-aktive (Lederer) 381.
Tellurchlorid, u. Organomagnesiumverbb. (Lederer) 223.
Telluride, arom. (Lederer) 55. 56. 57. 223.
Tellurwasserstoff, monomolekularer, F. u. Kp. (Oddo) 372.
Temperatur, u. Oberflächenspann. (Prud'homme) 971. — krit., u. Kp. (Herz) 972. — glühender Körper, Beobachten (Ströhlein) 624*.
Terbium, Trenn., v. Dysprosium, Holmium, Yttrium etc. (James, Willand) 985.
Terephthalsäure, Ester, Verb., mit Trichloressigsäure (Kendall, Moore) 977.
Terpene, Redukt. u. Oxydat. (Cusmano) 573.
Terpentin, Industrie (Schorger) 1085; in Amerika (Herty) 614. — der Aleppokiefer v. Attika (Tsakalotos) 730.
Terpentinöl (Wislicenus) 613. — aus Polen (Schelenz) 704. — der Aleppokiefer v. Attika (Tsakalotos) 730. — u. Darm (Muirhead, Gerald) 504. — Einspritzen, u. Geschwüre (Hollande) 1059. — Prüf.; Nachw. v. Bzl. u. Bzn. (Krieger) 1195.
Terpineol, als Ersatz f. Nelkenöl (Mayer) 1069.
Tetanus, Schutzimpfung (Löwenstein) 71. 72. — Blutbefund (Grote) 581. — u. cephalorhachitische Flüss. (Ferrier) 758. — s. a.: *Bakterien.*
Tethelin, u. Wachstum v. weißen Mäusen (Robertson) 931.
Tetraacetyl . . ., s. a.: *die betreffende Stammverb.*
Tetraäthylammoniumchlorat (Datta, Chondhury) 566.
Tetraäthylammoniumsilicat (Schwarz) 980.
Tetraäthylblei (Grüttner, Krause) 170. 311.
Tetraäthylhexaminoarsenobenzol (Farbwerke) 780*.
Tetrabrombutan (Ostromysslenski) 307.
Tetrabromchrysazin (Farbwerke) 533*.
Tetrabromdinitroxanthon (Dhar) 1163.
Tetrabromdioxyanthrachinon, s.: *Tetrabromchrysazin.*
Tetrabromkohlenstoff, Absorpt.-Spektr. (Massol, Faucon) 726.
Tetrabromopalladoate, s.: *Palladium.*
Tetrabromoxanilid (Chattaway, Clemo) 9.
Tetrabromtetrahydrocinnamylidenacetophenon (Giua) 572.
Tetrabromxanthon (Dhar) 1163.
Tetrachloräthan, u. KOH (Sastry) 306.
Tetrachlorchinon, s. a.: *Chloranil.*
Tetrachlorketotetrahydronaphthsultam (Zincke) 807.
Tetrachlorkohlenstoff, Dampfdichte (Blackman) 714. — u. Bzl.; Lösl. (Hildebrand) 1101. — Zers. durch den elektr. Bogen (Tarczynski) 555.
Tetrachlormethylmercaptan, u. Amine (Johnson, Hemingway) 1125.
Tetrachlorpalladoate (Gutbier, Fellner) 461. — s.: *Palladium.*

Tetrachlorxylol (Datta, Fernandes) 1133.
Tetradekanaphthen (de Montmollin) 644.
Tetrahalogenopalladoate, s.: *Palladium.*
Tetrahydro . . ., s. a.: *Cyclohex . . .*
Tetrahydroatophan (Skita, Brunner) 496.
Tetrahydrochinon (Rimini) 905.
Tetrahydronaphthachinolintrinitrobenzol (Sastry) 220.
Tetrahydronaphthalin, u. Königswasser (Datta, Fernandes) 1134.
Tetrahydronaphthsultam, Ketochloride (Zincke) 804.
Tetrahydronaphthyläthylthioharnstoff (Waser) 261.
Tetrahydronaphthylamin, u. Kreatingehalt der Muskeln (Riesser) 1039. — Derivv. (Waser) 261.
Tetrahydronaphthylcarbamidsäure, Ester (Waser) 261.
Tetrahydrotoluchinolintrinitrobenzol (Sastry) 220.
Tetraketohexahydrodiazinessigsäure (Dubsky) 63.
Tetraketomethylhexahydrodiazin (Dubsky) 63.
Tetramethylammoniumchlorat (Datta, Chondhury) 566.
Tetramethylammoniumtetrachloropalladoat, s.: *Palladium.*
Tetramethylblei (Grüttner, Krause) 170. 311.
Tetramethyldehydrohydurilsäure (Claasz) 920.
Tetramethyldiaminophenazin (Karrer) 662.
Tetramethyldiketopiperazin (Dubsky, Wensink) 173.
Tetramethylferrocyanid, osmot. Druck (Berkeley, Hartley) 712.
Tetramethylglucose, u. Leukocyten (Levene, Meyer) 152.
Tetramethylhexaminoarsenobenzol (Farbwerke) 780*.
Tetramethyliminoacetonitril, s.: *Iminodiisobutyronitril.*
Tetramethylpyrrolcarbonsäure, Ester, Verseif. (Korschun) 914; (Korschun, Gounder) 917.
Tetramolybdänate, s.: *Polymolybdänate.*
Tetranitromethan, u. K-Ferrocyanid (Chattaway, Harrison) 123.
Tetraoxyanthrachinon (Dimroth, Fick) 136.
Tetraoxybenzol, s. a.: *Apionol.*
Tetraoxybenzoylbenzoesäure (Dimroth, Fick) 137.
Tetraoxynaphthalin, Tautomerie (Wheeler, Edwards) 575.
Tetraphenyläthylensulfon (Staudinger, Pfenninger) 887.
Tetraphenylbutan, Dinatriumverb. (Schlenk) 115*.
Tetraphenylthiophen (Staudinger, Siegwart) 883.
Tetraphosphat, Düngewert (Vinassa) 1184.
Tetrapropylammoniumchlorat (Datta, Chondhury) 566.
Tetrapropylblei (Grüttner, Krause) 170. 311.
Tetratolyläthylen (Staudinger, Goldstein) 884.
Tetrazol, Derivv., Leitfäh. (Oliveri-Mandalà) 578.
Tetrazolamid, Dissoz. (Oliveri-Mandalà) 578.
Tetrazolcarbonsäure, Dissoz. (Oliveri-Mandalà) 578.
Tetrolsäure, Redukt., katalyt. (Böeseken) 125.
Textil . . ., s. a.: *Druckerei, Färberei, Gewebe etc.*
Textilindustrie (Gschwender) 38. — Anwend. v. Formaldehyd (Hornstein) 854.
Textilstoffe, Reinig. (Schall) 615.
Thallium, Spektr. (Siegbahn) 213; (de Broglie) 375. 724.
Thalliumoxyd, u. O (Milbauer) 1111.
Thebain, Redukt. (Freund, Speyer) 326. — Wrkg., periphere (Macht, Johnson etc.) 831.
Theobromin, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Diazoessigester (Calcagni) 646.
Theophyllin, Dissoz.-Konstante (v. Weisse, Meyer-Lévy) 1030.
Therm . . ., s. a.: *Wärme u. Temp. . .*
Thermalzahl, s.: *Fette.*
Thermionen, Ströme u. Potential (Lester) 634.
Thermoelektrizität, thermoelektrische Kraft, Best., mittels des Differentialgalvanometers (Benedicks) 447.
Thermoluminescenz (Mayer, Przibram) 633.
Thermometer, Eichen mittels schwimmenden Gleichgewichts (Richards, Harris) 628.
Thermoregulator (Boekhout) 364.
Thermostat, s. a.: *Brutschrank.*
Thiazolin (Gabriel) 1162.
Thio . . ., s. a.: *Sulf . . .*
Thioacetamid, s.: *Thioessigsäure.*
Thioanilindisulfosäure, Überführ. in Disazofarbstoffe (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabr.) 440*.
Thiobenzhydrol (Staudinger, Siegwart) 883.
Thiobiazoldithiol, Methyläther, Methylnitrobenzyläther etc. u. Disulfid (Busch) 727.
Thiocarbamid, s.: *Thioharnstoff.*
Thiocyanate (Johnson, Hemingwey) 1002. 1125. — s. a.: *Rhodanwasserstoff.*
Thioessigsäure, u. Jod (Rây, Dey) 996.
Thioglucose, Ag-Verb. (Schneider) 560.

Thioharnstoff, Hydrotropie (Neuberg) 971. — Verbb. mit CH_3J u. C_2H_5J, Leitfäh. (Goldschmidt, Hougen) 897.
Thiohydantoin (Johnson, Hemingway) 1002.
Thiohydrochinon, Dibenzyläther (Finzi) 1133.
Thiohydrochinondiessigsäure (Finzi) 1132.
Thioindigo, Oxy- u. Methoxyderivv. (Friedländer) 262.
Thioindigodisulfosäure (Friedländer) 262. 264.
Thioindigosulfosäure (Friedländer) 264.
Thiokresol (Friedmann) 485.
Thionin, u. Vitalfärbung (Skraup) 822. — Phenylderivv. (Kehrmann) 60.
Thionylchlorid, u. Salze geschwefelter Säuren (Richter) 90.
Thionylindigo, Chromophor, Auffassung als innere Ammoniumsalze (Claasz) 917.
Thiophen, Derivv., aus Octan u. S (Friedmann) 180. — Asphalt daraus (Friedmann) 1152.
Thiophencarbonsäure, Salze, Hydrotropie (Neuberg) 970. 971.
Thiophenol (Friedmann) 485.
Thiophosgen (Johnson, Hemingway) 1003.
Thioresorcin, Dibenzyläther, u. Sulfoxyd (Finzi) 1132.
Thioresorcindiessigsäure (Finzi) 1132.
Thiosaccharin (Mannessier) 490.
Thiosalicylsäure, Disulfid, s.: *Dithiosalicylsäure.*
Thioschwefelsäure, Best., in Ggw. v. Sulfit (Sander) 425; in Polysulfiden (Blumenthal, Avenitt) 1071. — Salze u. Ester, u. $Hg(CN)_2$; Tautomerie (Gutmann) 85.
Thiosemicarbaziddithiocarbonsäure, Ester (Busch) 727.
Thiourethan (Knorr) 565.
Thioxanthon (Mannessier) 490.
Thioxyaurin (v. Danaila, Candea) 489.
Thomasmehl, Düngewrkg., u. Citratlösl. der Phosphorsäure (Mitscherlich) 765. — Ersatz (Menozzi) 107. — s. a.: *Phosphorsäure.*
Thomasschlacke, Citratlösl. der Phosphorsäure (Kroll) 280.
Thorium (Owens) 458. — Atomgew. (Hönigschmid, Horovitz) 458. — Spektr. (Siegbahn) 213; (de Broglie) 375. 724. — Nachw., u. H_2SiF_6 (Pisany) 426. — Trenn., v. Fe, mit Cupferron (Thronton) 1190; v. Zr (Ruff, Lauschke) 970.
Thoriumbromid, u. Atomgew. des Thoriums (Hönigschmid, Horovitz) 458.
Thoriumdioxyd, Verh. bei hohen Tempp. (Ruff, Lauschke) 969.
Thoriumnitrat, Osmose (Bartell, Hocker) 630.
Thoriumoxyd, Kolloidisierung (Kohlschütter, Frey) 51.
Thrombin, u. Gerinn. (Barratt) 1170. — u. Fibrin (Herzfeld, Klinger) 334.
Thulit (Comucci) 1188.
Thymol, u. Darm (Muirhead, Gerald) 504.
Thymolblau, u. Best. der H-Ionenkonz. (Clark, Lubs) 1068.
Thymusnucleinsäure, s.: *Nucleinsäure.*
Thyreoglandol (Asher) 669.
Tibialgie (Labor) 681.
Tiegel, aus ZrO_2 (Ruff, Lauschke) 968.
Tiliadin (Thoms, Michaelis) 148.
Tinkturen (Lloyd) 514. — mit vergälltem Weingeist hergestellte; Nachw. v. Pyridin (Kunz-Krause) 699.
Titan, Röntgenspektr. (Siegbahn, Stenström) 549. — Analyse (Moir) 1191. — vierwert. u. Alkaloide mit Phenolcharakter (Denigès) 959. — Verbb., zur Reinig. v. Metallen (The Titanium Alloy Manufacturing Company) 166*.
Titancarbid (The Titanium Alloy Manufacturing Company) 166*.
Titandioxyd, Redukt., bei hohen Drucken (Newbery, Pring) 52.
Titanochlorid, u. Best. v. Ferro- u. Ferricyaniden (Knapman, Randall) 1192.
Titration, s.: *Maßanalyse.*
Togal (Mannich) 344.
Tolamine (Messner) 684.
Tolandibromid u. -dichlorid (Staudinger) 891.
Tolantetrachlorid, Redukt., katalyt., Entfern. des Halogens (Busch, Stöve) 200.
Tolidin, u. Benzidin; Schwefelfarbstoffe daraus (Farbenfabriken) 43*.
Tollwut, s.: *Toxine.*
Toluidin, Bldg., aus Chlortoluol, u. Ni (Wibaut) 380. — Dichte etc. (Bramley) 128. — u. Mol.-Gew. des Wassers (Oddo) 371. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — Hydrochlorid, u. Phenoläther (Klemenc) 175. — Chlorat (Datta, Chondhury) 565.
Toluidomethylentolylmethylpyrazolon (Dains, O'Brien etc.) 1026.
Tolunitril, s.: *Toluylsäure, Nitril.*
Toluol, Bldg., aus Xylol u. Bzl. u. $AlCl_3$ (Fischer, Niggemann) 897; bei der Darst. v. Benzylpyridin (Tschitschibabin, Rjumschin) 147. — Kompressibil. (Richards, Shipley) 643. — u. Chlorbenzol, Lösl. (Hildebrand) 1101. — Best., in Bzl. (Edwards) 349.
Toluolazoanilin, u. Vitalfärbung (Skraup) 823.
Toluolazotoluidin, u. Vitalfärbung (Skraup) 823.
Toluolsulfaminoanthrachinoncarbonsäure (Akt.-Ges. für Anilin-Fabr.) 292*.

Toluolsulfchlorbromanilid (Chattaway, Clemo) 10.
Toluolsulfchlorbromphenylchloramid (Chattaway, Clemo) 10.
Toluolsulfdibromanilid (Chattaway, Clemo) 10.
Toluolsulfdibromphenylchloramid (Chattaway, Clemo) 10.
Toluolsulfoalanin (Fischer, v. Mechel) 379.
Toluolsulfobenzylalanin (Fischer, v. Mechel) 378.
Toulolsulfobenzylglykokoll (Fischer, v. Mechel) 378.
Toluolsulfosäure, Chlorid, Zers., photochem. (Olivier) 1131. — Chloramid, u. Aminosäuren (Dakin) 1142.
Toluthiazol, Derivate (Rassow, Reim) 396.
Toluthiazolmethensulfid (Rassow, Reim) 396.
Toluthiazolmethensulfidsulfosäure (Rassow Reim) 398.
Toluthiazolsulfosäure (Rassow, Reim) 397.
Toluylcarbinol, u. elektr. Leitfäh. der Borsäure (Böeseken, Hansen etc.) 168.
Toluyloxypiperidin, Hydrochlorid (Emmert) 116*.
Toluylsäure, Methylester, Verb., mit Trichloressigsäure (Kendall, Moore) 977. — Nitril, Verseif. (Albert) 384; Verseif., mit H_2O_2 (Dubsky) 226.
Tolyläthylketon (v. Auwers) 1148.
Tolylaminochinolincarbonsäure (Farbwerke) 707*.
Tolylaminonitrophenylessigsäure, Nitril (v. Walther, Hübner) 225.
Tolylarsinsäure (Sieburg) 221.
Tolylazid (Ponzio) 647.
Tolylazoformhydroxamsäure (Ponzio) 647.
Tolylazonaphthol, Äthyläther, Nitrat, u. Alkohol (Charrier) 655.
Tolylchloridsulfosäure (Rohner, Chem. Fabrik) 359*.
Tolylimidotolylketoanilidomethylentetrahydrothiazol (Dains, Stephenson) 1161.
Tolylisothiocyanat (Johnson, Hemingway) 1126.
Tolylmethyläthoxyanilidopyrazolon (Dains, O'Brien etc.) 1026.
Tolylmethylanilidomethylenpyrazolon (Dains, O'Brien etc.) 1026.
Tolylmethylbromanilidomethylenpyrazolon (Dains, O'Brien etc.) 1026.
Tolylmethylbrompyrazolon (Dains, O'Brien etc.) 1028.
Tolylmethylxylidomethylenpyrazolon (Dains, O'Brien etc.) 1026.
Tolylphenylanilidomethylenpyrazolon (Dains, O'Brien etc.) 1026.
Tolylphenylbrompyrazolon (Dains, O'Brien etc.) 1028.
Tolylphenylchloranilidomethylenpyrazolon (Dains, O'Brien etc.) 1026.
Tolylphenyldiazomethan (Staudinger, Goldstein) 884.
Tolylphenyltelluroniumoxyd (Lederer) 382.
Tolylphenylxylidomethylenpyrazolon (Dains, O'Brien etc.) 1026.
Tolylpyrazoloncarbonsäure, Ester (Farbwerke) 532*.
Tolylthiohydantoinsäure, Ester (Johnson, Hemingway) 1003.
Ton (Salomon) 1065. — u. Bitumen, Verwend. f. Straßenbelag (Reiner) 710*. — Bolus alba, Unters. (Rapp) 349.
Topas, Pyro- u. Piezoelektriz. (Voigt) 539.
Torf, Entwässerung (Heine) 244*. — Rückstände, Aufarbeit. auf Brennstoffbrikette (Ubbelohde) 705*.
Totenstarre u. Muskeln (Wacker) 270. 1039.
Toxine, Choleragift, u. antitoxische Zellwrkgg. (Bail) 944. — Tetanustoxin (Gottlieb, Freund) 72; u. Schutzimpfung (Löwenstein) 71. 72. — Diphtherie- u. Tetanustoxine, Nachw., v. Antigen etc. (Walpole) 1174; (Brown) 1174. — Tollwut (Fermi) 407. 593. — Cobragift, u. Lecithin (Kudicke, Sachs) 932; Inaktivier. des Meerschweinchenkomplements, u. Serumarten (Nathan) 927. — s. a.: *Bakterien, Gifte, Vergiftungen.*
Tragantschleim, Verwend. als Schutzkolloid (Gutbier, Huber etc.) 46.
Tran, Geruchsverbesserung (Weiss) 708*; (Bergius) 965*. — gehärteter, Nachw. (Normann, Hugel) 1075.
Traubenzucker, s.: *Glucose.*
Trehalose, opt. Aktivität (Hudson) 1001.
Triacetonalkohol, Alkaliverbb. (Farbenfabriken) 288*.
Triacetylhydrocellulose (Böeseken, v. d. Berg etc.) 173.
Triäthylamin, u. Wasser (Livingston, Morgan etc.) 566.
Triäthylbleibromid (Grüttner, Krause) 311. 312.
Triäthylbleichlorid (Grüttner, Krause) 312.
Triäthylisoamylblei (Grüttner, Krause) 171.
Triäthylisobutylblei (Grüttner, Krause) 171.
Triäthylmethylblei (Grüttner, Krause) 171.
Triäthylphosphat Mol.-Gew. (Balarew) 1107. — s. a.: *Phosphorsäure, Äthylester.*
Triäthylphosphin, u. Redukt. v. Indigo (Kishner) 376.
Triäthylpropylblei (Grüttner, Krause) 171.
Triäthylsulfoniumnitrit (Addy, Macbeth) 1117.
Triaminoguanidin, Giftwrkg. (Garino) 1047.
Trianilinobenzoltrinitrobenzol (Sastry) 220.
Trianisyltelluroniumjodid (Lederer) 223.
Triaryl . . ., s. a.: *Triphenyl . . . etc.*

Triarylcarbinole, Tautomerie (Gomberg, van Stone) 1016.
Triazolazonaphthol (Morgan, Reilly) 144.
Triazolazonaphthylamin (Morgan, Reilly) 144.
Tribenzoylglucose, u. Diazomethan (Fischer, Bergmann) 132.
Tribenzoylmethan, Schmelzp., u. Alkaligehalt des Glases (Dieckmann) 802.
Tribrombenzophenon, u. KOH (Montagne) 1021.
Tribromcoccin (Dimroth, Fick) 136.
Tribromdihydrocinnamylidenacetophenon (Giua) 572.
Tribromessigsäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1140.
Tribromopalladoate, s.: *Palladium.*
Tribromoxyanthrapurpurin, Absorpt.-Spektr. (Dimroth, Fick) 137.
Tribromphenol, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — Ag-Salze (Hunter, Olson etc.) 1133.
Tribromphenylazid (Ponzio) 647.
Tribromphenylazoformhydroxamsäure (Ponzio) 647.
Tribrompyridin (Fischer, Chur) 739.
Tribromresorcin, Methyläther, Ag-Salz (Hunter, Olson etc.) 1133.
Tribromtetraoxyanthrachinon (Dimroth, Fick) 137.
Trichloracrylsäure, Redukt., katalyt. (Böeseken) 125.
Trichloräthylen (Sastry) 306. 307.
Trichloranthracen (Farbwerke) 81*.
Trichlorbuttersäure, NH_4-Salz (Mc Master, Magill) 1140.
Trichlordihydroanthrachinonazin (Farbwerke) 622*.
Trichloressigsäure, Verb., mit Phenylbenzoat, Phenylsalicylat etc. (Kendall, Moore) 976.
Trichlorisopentan (Ostromysslenski) 308.
Trichlormethylsulfanilid, u. -toluid (Johnson, Hemingway) 1126.
Trichloropalladoate, s.: *Palladium.*
Trichlorphenol, u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — Ag-Salz (Hunter, Olson etc.) 1133.
Trichlorpyridin (Fischer, Chur) 739.
Trichlorxylol (Datta, Fernandes) 1133.
Trichter, Saugetrichter, ohne Stopfen 535. 938.
Tridecylsäure (Posternak) 559.
Trigalloylacetonglucose (Fischer, Bergmann) 132.
Trigalloylglucose (Fischer, Bergmann) 132.
Triglykolamidsäure (Dubsky) 63.
Trikresoxyacetharzsäure (Cohn) 1151.
Trikresoxyacetsäure, u. CH_2O (Cohn) 1151.
Trimellithamidsäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Trimellithdimethylestersäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Trimellithmethylestersäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571.
Trimellithsäure, Leitfäh. (Wegscheider) 571. — Dissoz. (Wegscheider) 572.
Trimesityltelluroniumjodid (Lederer) 223.
Trimethoxybenzalisocumaranon (Mosimann, Tambor) 901.
Trimethoxychalkon (Tambor) 660.
Trimethoxyoxychalkon (Mosimann, Tambor) 734.
Trimethyläthylblei (Grüttner, Krause) 171.
Trimethyläthylen, u. Cl (Ostromysslenski) 308.
Trimethyläthylenchlorid (Ostromysslenski) 308.
Trimethyläthylenhydrochlorid (Ostromysslenski) 308.
Trimethylbicycloheptan (Nametkin) 254.
Trimethylbleibromid (Grüttner, Krause) 312.
Trimethylbleichlorid (Grüttner, Krause) 312.
Trimethylbrenztraubensäure (Bougault) 742.
Trimethylbutylblei (Grüttner, Krause) 171.
Trimethylcyclopentandicarbonsäure, s.: *Fenchocamphersäure.*
Trimethylcyclopentanon (v. Kregten) 388.
Trimethyldicyandihydropyridin (Dubsky) 226.
Trimethylen, Bldg., aus Chlorbrompropan u. Mg (Domanitzki) 313.
Trimethylen . . ., s. a.: *Cycloprop . . .*
Trimethylenbisammoniummethylphenylallyljodidmethylphenylbenzylbromid (Wedekind, Goost) 11
Trimethylenbisphenylmethylallylammoniumjodid (Wedekind, Mayer) 11.
Trimethylenbisphenylmethylbenzylammoniumbromid (Wedekind, Mayer) 11.
Trimethylgalloylacetonglucose (Fischer, Bergmann) 133.
Trimethylisoamylblei (Grüttner, Krause) 171.
Trimethylisobutylblei (Grüttner, Krause) 171.
Trimethyloxypiperidin (Emmert) 117*.
Trimethylphenylthionin, Salze (Kehrmann) 61.
Trimethylphosphat, Mol.-Gew. (Balarew) 1107.
Trimethylpropylblei (Grüttner, Krause) 171.
Trimethylpyridin (Pictet, Stehelin) 492.
Trimethylpyrrolcarbonsäure, Ester, Verseif. (Korschun) 914; (Korschun, Gounder) 917.
Trimethylpyrroldicarbonsäure, Ester, Verseif. (Korschun) 915.

Trimethylsulfin, Chlorat (Datta, Chondhury) 566.
Trimethylsulfoniumnitrit (Addy, Macbeth) 1117.
Trimolybdänate, s.: *Polymolybdänate.*
Trinitrobenzol, Verb., mit Aminoacetophenon (Giua) 7. — Additionsverbb. mit heterocyclischen Verbb. (Sastry) 219.
Trinitrodimethoxynaphthalin (Fischer) 811.
Trinitrodimethoxytoluol (Majima, Okazaki) 177.
Trinitromethan, K-aci-Verb. (Chattaway, Harrison) 123.
Trinitroresorcin, u. Azoxyphenetol; Bldg. v. flüss. Krystallen (Svedberg) 211.
Trinitrotoluol (Friedmann) 485. — Krystallogr. (Artini) 127. — u. Cinnamalacetophenon (Giua) 573. — Verb., mit Aminoacetophenon (Giua) 8.
Trinitroxylol (Friedmann) 486.
Trioxyanthrachinon (Dimroth, Fick) 137.
Trioxybenzoylbenzoesäure (Dimroth, Fick) 136.
Trioxychalkon, u. Acetylverb., u. Dibromid (Tambor) 660.
Trioxymethylen, u. Phenoxacetsäure (Cohn) 1151. — s. a.: *Formaldehyd.*
Trioxynaphthalin (Fischer) 808.
Trioxyphenanthrenchinon (Mukherjee, Watson) 657.
Trioxytoluol, s. a.: *Methylpyrogallol.*
Triphenylbismutin (Challenger) 220.
Triphenylcarbinol (Stadnikow) 388.
Triphenylfulgid, Phototropie (Padoa, Zazzaroni) 715.
Triphenylmethan, u. Königswasser (Datta, Fernandes) 1134.
Triphenylmethanfarbstoffe, s.: *Farbstoffe.*
Triphenylmethyl (Gomberg, van Stone) 1016. — Unterss. von v. Baeyer (Schlenk) 128.
Triphenylmethyläther (Stadnikow) 388.
Triphenylmethylbenzyläther (Stadnikow) 388.
Triphenylpentendion (Dilthey) 1029.
Triphenylphosphat, Nitrier. (Hoeflake) 383.
Triphenylpyranol (Dilthey) 1029.
Triphenylpyridin (Pictet, Stehelin) 493; (Dilthey) 1029.
Triphenylpyrylchlorid u. -pikrat (Dilthey) 1028.
Triphenyltrimethylencarbonsäure, Ester (Staudinger, Anthes etc.) 886.
Tripropylbleichlorid (Grüttner, Krause) 312.
Trirhodanatoaquodiamminchrom, s.: *Chrom.*
Trisazobenzoldioxynaphthalin (Fischer) 808.
Trisazofarbstoffe, s.: *Farbstoffe.*
Trisazoxybenzol (Angeli) 899.
Trischwefelchlorid (Richter) 90.
Trischwefelwasserstoffdimolybdänsemipentasulfid (Mawrow, Nikolow) 459.
Tritolylbismutin (Challenger) 220.
Tritolyltelluroniumjodid (Lederer) 223.
Tritriacetylgalloylacetonylglucose (Fischer, Bergmann) 132.
Tritricarbomethoxygalloylacetonglucose (Fischer, Bergmann) 133.
Tritrimethylgalloyldibrombenzoylglucose (Fischer, Bergmann) 132.
Tritrimethylgalloylglucose (Fischer, Bergmann) 132.
Trixylyltelluroniumjodid (Lederer) 223.
Trockenmilchpulver (Griebel) 70.
Trockenschrank, f. Vakuum (Fränkel) 167.
Trocknen, in der chem. Industrie (Dinnendahl) 1081.
Tropäolin 000, Nr. 1, u. Bisulfitverb. (Woroshzow) 259.
Tropäolin 000, Nr. 2, u. Bisulfitverb. (Woroshzow) 259.
Trypanosomen, Übergang in die Milch (Lanfranchi) 98. — tier., Übergang auf den Menschen (Lanfranchi) 104. 340. 758. — Infekt., u. Serum (Platau) 505.
Trypsin, u. Pepsin (Long, Hull) 1041. — Empfindlichkeit (Bokorny) 586. — Farbenreaktt. (Rakusin, Braudo etc.) 428.
Tryptophan, Vork., im Secale cornutum (Fränkel, Rainer) 65.
Tuberkelbacillen, s.: *Bakterien.*
Tuberkulin, Reakt. (Klose) 353.
Tuberkulose, u. Alkohol (Orth) 513. — u. Alkoholismus (Zadek) 760. — u. Menthol, u. Eucalyptol (Berliner) 73; (Pöhlmann) 1060. — u. Milch (Köhlisch) 154. — u. Wohnungsstaub (Köhlisch) 157. — milchsaftähnl. Rippenfellerguß (Khouri) 758. — Behandl. (Evers) 1181.
Türkischrotöl, Nachw., biol. (Kobert) 697. — Best., der Ricinussäure (Erban) 604. 1076.
Tuffstein, s.: *Gesteine.*
Tumor, X-Strahlenbehandl. (Fränkel, Fürer) 415. — u. Chinin (Joannovics) 512.
Turmalin (Salomon) 1065.
Typhus, Infekt. u. Immunität (Emmerich, Wagner) 234. — Immunisier. (Hamdi) 1061. — Schutzimpfung (Reichmann) 72; (Schnabel) 582; (Blau) 682. — u. Milchinjekt. (Saxl) 680. — Diagnose, bakteriolog. (Schmitz) 944; u. Komplementbldg. (Fürst) 682. — Therapie (Brünn) 197. — Vaccinebehandl. (Fleckseder) 196; (Galambos) 680. — Gruber-Widalsche Reakt. (Conradi, Bieling) 1061; bei Schutzimpfung (Herxheimer) 759. — Urochromogenreakt. (Mareck) 524. — Flecktyphus, Ätiologie (Csernel) 759; Impfung (Nicolle) 589; Gruber-Widalsche Reakt. (Weil, Felix) 591.
Tyramin, u. Blutdruck (Baehr, Pick) 831.
Tyrosin, Vork., im Secale cornutum (Fränk-

kel, Rainer) 65; in Ficus Carica-Blättern (Deleanu) 498. — u. Titansäure (Denigès) 959. — u. Diazomethan (Geake, Nierenstein) 253. — Diazoreakt. (Totani) 1014. u. Glycerin; Bldg. v. Tyrosinanhydriden (Graziani) 226. — u. N-Ernährung der Hefe (Bokorny) 273.
Tyrosol, Bldg., aus Hordenin, durch Pilze (Ehrlich) 411.

Über . . ., s. a.: *Per . . .*
Überchlorsäure, u. Hexamethyltetram in (Riedel) 40*.
Überempfindlichkeit, s.: *Anaphylaxie.*
Überspannung, s.: *Elektrizität.*
Ultrafiltration, App., Plattenformen (Walpole) 1099. — Kollodiummembranen; u. Nachw. v. Antigen etc. (Walpole) 1173. 1174; (Brown) 1174.
Ultramarin (Vossen) 360*; (Doelter) 1064. — Kolloidnatur (Bock) 854.
Ultrarote Strahlung, dünner Metallplatten (Oseen) 447.
Ultraviolette Strahlen, u. Emissionsverm. der Metalle im Ultrarot (Hörig) 369. — u. CO_2 (Coehn, Sieper) 127. — s. a.: *Strahlen.*
Undecylensäure, Redukt., katalyt. (Böeseken) 125.
Ungeziefer, Vertilgungsmittel (Weyerstall) 166*. — Bekämpfung (Henkel) 343. — s. a.: *Läuse.*
Unkraut, Genuß, durch Pferde (Krause) 686.
Unterphosphorige Säure, Hypophosphite, Titrier. (Kolthoff) 691.
Unterphosphorsäure, u. Salze, Titrier.; Basizität (Müller) 786.
Untersalpetrige Säure, Salze, Molekularvol. (Rây, De) 169.
Ur . . ., s. a.: *Harn.*
Uran, Spektr. (Siegbahn) 213; (de Broglie) 375; (Meißner) 634; (Siegbahn, Friman) 723. — Mineralien, in Madagaskar (Waites) 1186.
Uranoxyduloxyd, Redukt., bei hohen Drucken (Newbery, Pring) 52.
Uranphosphat, Vork. (Waites) 1186.
Uranylchlorid, Verb. mit Dimethylthiochromon (Simonis, Elias) 145.
Uranylkaliumoxalat, s.: *Oxalsäure.*
Ureasen, u. Best. v. Harnstoff (Groll) 268; (Wester) 581. 744. — der Sojabohnen, u. Elektrolyte, Alkaloide etc. (Onodera) 1167; Coenzym (Onodera) 1168; Gifte (Jacoby) 833. — der Jackbohne etc. (Mateer, Marshall) 1032.
Ureidodimethylpyrrolcarbonsäure, Ester, Verseif. (Korschun) 914; (Korschun, Gounder) 917.
Ureidodimethylpyrroldicarbonsäure, Ester, Verseif. (Korschun) 915.
Ureidomethylphenylpyrrolcarbonsäure, Ester, Verseif. (Korschun) 914; (Korschun, Gounder) 917.
Ureidotrimethylpyrrolcarbonsäure, Ester, Verseif. (Korschun) 914; (Korschun, Gounder) 917.
Urethan, u. Entzündung des Froschmesenteriums (Ikeda) 233. — s. a.: *Narkose.*
Urin, s.: *Harn.*
Urinporphyrin, s.: *Porphyrin.*
Urobilin, Vork. im Blute, u. Chloratvergiftungen (Feigl) 186.
Urobilinogen, Probe (Unverricht) 353.
Urobilinurie (Kirch) 941. — s. a.: *Harn.*
Urochromogen, Reakt., bei Typhus (Mareck) 524; u. Milzschwellung (Stalling) 157. — s. a.: *Harn.*
Urotropin, s.: *Hexamethylentetramin.*
Usnetsäure (Keegan) 1166.
Uterus, Kontraktion, u. Ovarienextrakt (Barry) 189. — Behandl. der Blutungen u. Myome mit Mesothorium-Ra (Pinkuss) 946.
Uzara, lähmende Wrkg. (Pick, Wasicky) 832.

Vaccine (Gins) 680. — u. Typhus (Fleckseder) 196; (Galambos) 680. — u. Variola (Csernel, Furka etc.) 157. — Vaccinevirus, Nachw., in Blut (Gins, Weber) 671. — s. a.: *Bakterien.*
Vakuumröhren, Stromschwankungen, u. Alkalimetalle (Elster, Geitel) 542.
Valenz, Fortschrittsbericht (Kauffmann) 444. — Demonstration, App. (Küng) 451. — u. Krystallstruktur (Beckenkamp) 970. — Gesetze; Prinzip der verschiebbaren Zustände (Kauffmann) 385. — Valenzzahl, polare u. gesamte (Lewis) 535. — Nebenvalenzen (Ephraim, Kornblum) 721. — Affinitätsabsättigung in Verbb. höherer Ordnung (Dubsky) 217.
Valeriandisulfosäure (Nottbohm) 796.
Valeriansäure, Salze, Hydrotropie (Neuberg) 971. — Nitril, Bldg. (Dakin) 1142.
Valin, im Polypeptid aus Sericin (Harries, Stanford) 994.
Vanadinameisensäure, Salze (Barbieri) 641.
Vanadinsäure, Polyvanadinate (Rosenheim) 987. 990.
Vanadinstahl, s.: *Stahl.*
Vanadium, Röntgenspektr. (Siegbahn, Stenström) 549. — Erze, Auslaugen, mit Alkalisulfid (Fester) 860*. — zweiwert., Komplexverbb. (Barbieri) 641.
Vanadiumoxyd, u. O (Milbauer) 1111.
Vanadiumpentoxyd, Sol, Gestalt (Dießelhorst, Freundlich) 45; Doppelbrechung (Dießelhorst, Freundlich etc.) 460. —

Redukt., bei hohen Drucken (Newbery, Pring) 52.
Vanazonliquor (Mannich) 344.
Vanillin (Mosimann, Tambor) 901. — Vork., in der Holzsubstanz (Wichelhaus, Lange) 744. — u. H_2SO_4 (Sieburg) 200.
Vanillinaldehyd, u. Acenaphthen (de Fazi) 568.
Variola, Komplementbindung (Habetin) 157. — Vaccinetherapie (Csernel, Furka etc.) 157.
Vaseline, u. Hauterkrankungen (Oppenheim) 1060.
Venarsen (Lüders) 158.
Veratrumaldehyd, Oxim u. Phenylcarbimid (Brady, Dunn) 1137.
Veratrumsäure (Mosimann, Tambor) 901.
Verbindung, $C_2H_4O_4N_2S_2Hg_2$, aus Dithioläthylen (Rây) 645.
Verbindung, $C_3H_9J_3S_2Hg$, aus Mercurimethylmercaptidnitrit u. CH_3J (Rây) 644.
Verbindung, $C_3H_4O_2N_2S_2Hg$, aus Mercaptothiazolin (Rây) 645.
Verbindung, $C_4H_9N_3S_3$, aus Thiosemicarbazid mit CS_2, CH_3J etc. (Busch) 729.
Verbindung, $C_4H_{11}NS = CH_3 \cdot CH(S \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (Mylius) 1116.
Verbindung, $C_4H_2ON_2Cl_6$, aus Chloralhydrat in Eg. u. Hydrazin (Knöpfer) 470.
Verbindung, $C_4H_2ON_2Br_6$, aus Bromalhydrat u. Hydrazin (Knöpfer) 470.
Verbindung, $C_4H_3ON_2Br_5$, aus Bromalhydrat in Eg. u. Hydrazin (Knöpfer) 470.
Verbindung, $C_4H_{11}J_3S_2Hg = (CH_3)_2S_2 \cdot HgJ_2 \cdot C_2H_5J$ (Rây) 123. — aus Mercuriäthylmercaptidnitrit u. CH_3J (Rây) 645.
Verbindung, $C_4H_8O_4N_2S_4Hg_2$, aus Dithioläthylen (Rây) 645.
Verbindung, $C_4H_{10}O_5N_2S_2Hg_2 = (C_2H_5)_2S_2 \cdot Hg(NO_2)_2 \cdot HgO$ (Rây) 123.
Verbindung, $C_5H_{13}J_3S_2Hg$, aus Mercurimethylmercaptidnitrit u. C_2H_5J (Rây) 645.
Verbindung, $C_5H_{13}J_3S_2Hg = (C_2H_5)_2S_2 \cdot HgJ_2 \cdot CH_3J$ (Rây) 123. — $= (CH_3)_2S_2 \cdot HgJ_2 \cdot C_3H_7J$ (Rây) 123.
Verbindung, C_6H_6O, aus Caprondisulfosäureanilid (Nottbohm) 796.
Verbindung, $C_6H_7NS_2$, s.: *Benzothiazolmethensulfid.*
Verbindung, $C_6H_{13}N = (CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (Bougault) 1031.
Verbindung, C_6H_9ONS, aus Toluthiazolmethensulfid (Rassow, Reim) 396.
Verbindung, $C_6H_{11}ONBr_2 = (CH_3)_3C \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (Bougault) 1031.
Verbindung, $C_6H_{13}J_3S_4Hg$, aus Dithioläthylen (Rây) 645.
Verbindung, $C_6H_{15}J_3S_2Hg$, aus Äthylsulfid (Rây) 645.
Verbindung, $C_7H_4O_2Br_2 = C_6H(OCH_3)Br_2O$, aus Tribromresorcinmethyläther u. C_2H_5J (Hunter, Olson etc.) 1133.
Verbindung, $C_7H_{17}J_3S_2Hg = (C_2H_5)_2S_2 \cdot HgJ_2 \cdot C_3H_7J$ (Rây) 123. — aus Mercurimethylmercaptidnitrit u. Propyljodid (Rây) 645.
Verbindung, $C_8H_8S_2$, aus Octan u. S (Friedmann) 180.
Verbindung, $C_8H_{10}O_3$, aus Methylbixinozonid (Rinkes, v. Hasselt) 390.
Verbindung, $C_8H_{12}S$, aus Octan u. S (Friedmann) 180.
Verbindung, $C_8H_6Br_2S$, aus Octan (Friedmann) 181.
Verbindung, $C_8H_{10}Br_2S$, aus Octan (Friedmann) 180.
Verbindung, $C_8H_5O_2NS_2$, Anhydrid der Isomethylbenzothiazolsulfosäure (Rassow, Döhle) 396.
Verbindung, $C_8H_{19}J_3S_2Hg$, aus Mercuriäthylmercaptidnitrit u. Propyljodid (Rây) 645.
Verbindung, $C_8H_{13}N_2J_3S_4Hg$, aus Mercaptothiazolin (Rây) 645.
Verbindung, C_9H_8O, aus Phenylvalerandisulfosäureanilid (Nottbohm) 796.
Verbindung, $C_9H_6ON_2Br_2$, aus Bromalhydrat, Benzalazin etc. (Knöpfer) 470.
Verbindung, $C_9H_7ON_2Br_3$, aus Bromalhydrat u. Benzalazin (Knöpfer) 470.
Verbindung, $C_9H_8ON_2Br_2$, aus Bromalhydrat u. Benzalazin (Knöpfer) 470.
Verbindung, $C_9H_{21}J_3S_2Hg$, aus Mercurimethylmercaptidnitrit u. Butyljodid (Rây) 645.
Verbindung, $C_{10}H_{22}$, aus Dichlorpentan (Zappi) 660.
Verbindung, $C_{10}H_{19}N$, aus Isobornylan (Nametkin) 255.
Verbindung, $C_{10}H_{11}O_3Cl = Cl \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (v. Braun, Heider) 178.
Verbindung, $C_{10}H_{14}OS$, aus Octan etc. (Friedmann) 180.
Verbindung, $C_{10}H_{17}O_2N$, aus Fenchan u. HNO_3, bezw. Isobornylan (Nametkin) 254. 255.
Verbindung, $C_{10}H_{23}J_3S_2Hg$, aus Mercuriäthylmercaptidnitrit u. Butyljodid (Rây) 645.
Verbindung, $C_{11}H_{10}N_2$, aus Diacetyl u. Benzamidin etc. (Diels, Schleich) 393.
Verbindung, $C_{11}H_{14}O$, Aldehyd, aus Dichlor-tetr.-butylbenzol (v. Auwers) 1148.
Verbindung, $C_{11}H_{14}O_2$, aus Dichlor-tetr.-butylbenzol (v. Auwers) 1148.
Verbindung, $C_{11}H_{10}ON_2$, aus Diacetyl, Benzamidin etc. (Diels, Schleich) 394.
Verbindung, $C_{11}H_{12}ON_2$, aus Diacetyl u. Benzamidin (Diels, Schleich) 392.

Verbindung, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, aus Diacetyl, Benzamidin etc. (Diels, Schleich) 394.

Verbindung, $C_{11}H_{13}O_4N = HOOC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(COOH)CH_2 \cdot C_6H_5$ (Johnson, Bates) 816.

Verbindung, $C_{11}H_{14}O_2N_2$, aus Diacetyl u. Benzamidin (Diels, Schleich) 393.

Verbindung, $C_{11}H_{18}OS$, aus Octan etc. (Friedmann) 180.

Verbindung, $C_{11}H_{14}ONCl$, aus Chlorkairolin, CH_2O u. HCl (v. Braun) 55.

Verbindung, $C_{11}H_{25}J_3S_2Hg$, aus Mercurimethylmercaptidnitrit u. Isoamyljodid (Rây) 645.

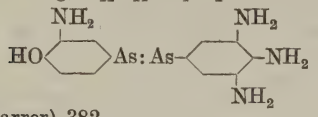
Verbindung, $C_{12}H_{12}O_3$, Aldehyd, aus Pikrotinsäure (Horrmann) 814.

Verbindung, $C_{12}H_{17}O_3N_3$, aus Pyrrol u. H_2O_2 (Angeli, Alessandri) 735.

Verbindung, $C_{12}H_{17}ON$, aus Methylkairolin, CH_2O u. HCl (v. Braun) 55.

Verbindung, $C_{12}H_{15}O_3Cl = Cl \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (v. Braun, Heider) 178.

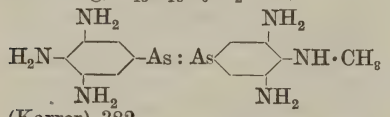
Verbindung, $C_{12}H_{14}ON_4As_2 =$



(Karrer) 382.

Verbindung, $C_{12}H_{27}J_3S_2Hg$, aus Mercuriäthylmercaptidnitrit u. Isoamyljodid (Rây) 645.

Verbindung, $C_{13}H_{18}N_6As_2 =$



(Karrer) 382.

Verbindung, $C_{14}H_{10}O_5$, aus Pikrotoxinsäure (Horrmann, Wächter) 488.

Verbindung, $C_{14}H_{14}O_{10}$, aus Pikrotoxinsäure (Horrmann, Wächter) 488.

Verbindung, $C_{14}H_{16}O_2$, aus Pikrotinsäure (Horrmann) 815.

Verbindung, $C_{14}H_{19}O_2N$, Amin, aus Pikrotinsäure (Horrmann) 814.

Verbindung, $C_{14}H_{11}ON_4Cl$, aus Phenylacetylaziminobenzol (Borsche, Stackmann etc.) 1005.

Verbindung, $C_{15}H_{14}O_2$, s-Diphenylglycerin, Anhydroverb. (Paal) 649.

Verbindung, $C_{16}H_{28}S$, aus Octylen u. S (Friedmann) 391.

Verbindung, $C_{16}H_{12}ON_2$, aus Indol (Oddo) 577.

Verbindung, $C_{16}H_{17}O_4N$, Alkaloid, aus Narcissus pseudonarcissus (Keegan) 1167.

Verbindung, $C_{16}H_{11}ONBr_4$, aus Bromphenylpyrrolon (Almström) 142.

Verbindung, $C_{17}H_{18}$, aus Hydrazin u. Dibenzalaceton (Kishner) 318.

Verbindung, $C_{17}H_{16}O_3$, aus Benzophenon u. Buttersäure (de Fazi) 13.

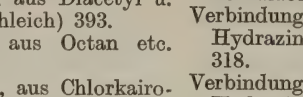
Verbindung, $C_{17}H_{16}N_2$, aus Hydrazin u. Dibenzalaceton (Kishner) 318.

Verbindung, $C_{17}H_{18}N_2$, Pyrazolinbase, aus Hydrazin u. Dibenzalaceton (Kishner) 318.

Verbindung, $C_{17}H_{15}ON_3$, Nitrosoverb., aus Hydrazin, Benzalaceton etc. (Kishner) 319.

Verbindung, $C_{18}H_{17}O_2N_3$ (Diels, Schleich) 394.

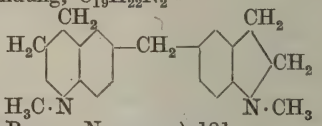
Verbindung, $C_{18}H_{18}O_2N_2 =$



(Diels, Schleich) 392.

Verbindung, $C_{18}H_{25}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N \cdot N : C \cdot CO_2C_2H_5$ | $CO—CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ (Farbwerke) 532*.

Verbindung, $C_{19}H_{22}N_2 =$



(v. Braun, Neumann) 181.

Verbindung, $C_{19}H_{23}O_3N$, aus Thebain (Freund, Speyer) 328.

Verbindung, $C_{19}H_{25}O_3N$, aus Thebain (Freund, Speyer) 328.

Verbindung, $C_{19}H_{38}O_4N_6$, aus Iminodiisobutyronitril (Dubsky, Wensink) 172.

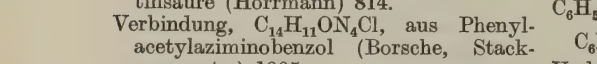
Verbindung, $C_{20}H_{14}O_4N_2$, aus Chinond acridon u. Hydrosulfit (Scharwin) 17.

Verbindung, $C_{20}H_{15}O_3N_3$, aus Nitrobenzalaminobenzylanilin (Reich) 738.

Verbindung, $C_{20}H_{24}O_9N_2$, Farbstoff, aus Melasse (Stoltzenberg) 776.

Verbindung, $C_{20}H_{30}ON_2$, aus Dihydrochinin (Skita, Brunner) 496.

Verbindung, $C_{22}H_{20}N_4 =$



(Diels, Schleich) 394.

Verbindung, $C_{22}H_{14}S_2$, aus Methylnaphthalin u. S (Friedmann) 181.

Verbindung, $C_{22}H_{20}O_3N_2S_2$, aus Chlorpropylphthalimid u. K-Xanthogenat (Mylius) 1115.

Verbindung, $C_{24}H_{22}O_5$, Chinhydron, aus Methoxyketomethylendihydronaphthal n u. Oxymethoxynaphthylcarbinol (Dean, Nierenstein) 657.

Verbindung, $C_{24}H_{38}S_2$, aus Octylen u. S (Friedmann) 391.

Verbindung, $C_{26}H_{20}$, aus Tetraphenyläthylensulfon (Staudinger, Pfenninger) 887.
Verbindung, $C_{26}H_{16}ON_3$, aus Nitrobrombenzonitril, Phenylhydrazin etc. (Borsche, Stackmann etc.) 1005.
Verbindung, $C_{26}H_{21}ON_4Br = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N(C_6H_5) \cdot N(C_6H_4Br) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Busch, Kunder) 1139.
Verbindung, $C_{27}H_{44}O_4$, aus Cholesterin (Dorée, Orange) 84.
Verbindung, $C_{27}H_{46}O$, Keton, aus δ-Cholestanol (Windaus) 468.
Verbindung, $C_{27}H_{46}O_4$, Dicarbonsäure, aus δ-Cholestanol (Windaus) 468.
Verbindung, $C_{27}H_{18}ON_2$, aus Diphenylendiazomethan u. Diphenylketon (Staudinger, Gaule) 889.
Verbindung, $C_{27}H_{20}ON_2$, aus Diphenylketen u. Diphenyldiazomethan (Staudinger, Anthes etc.) 886.
Verbindung, $C_{27}H_{26}O_4N_2$, aus Acetylphenyldihydrothebain (Freund, Speyer) 330.
Verbindung, $C_{27}H_{46}OS$, aus Cholesterin u. S (Dorée, Orange) 84.
Verbindung, $C_{29}H_{26}O_4$, aus dem Greenheartholz (Oesterle) 822.
Verbindung, $C_{30}H_{32}O_{15} = C_{28}H_{30}O_{11}(CO_2H)_2$, aus Flavogallol (Bleuler, Perkin) 570.
Verbindung, $C_{31}H_{34}O_{15} = C_{19}H_2O(OCH_3)_{10}(CO_2H)_2$, aus Flavogallol (Bleuler, Perkin) 569.
Verbindung, $C_{32}H_{26}O$, Alkohol, aus Dehydroaldypnopinakolin (Delacre) 1019.
Verbindung, $C_{32}H_{23}OBr$, aus Dehydroaldypnopinakolin (Delacre) 1020.
Verbindung, $C_{33}H_{26}O$, aus Phenylmalonester u. C_6H_5MgBr (Dilthey, Last) 1028.
Verbindung, $C_{34}H_{36}N_6$, aus Hydrazin u. Dibenzalaceton (Kishner) 318.
Verbindung, $C_{34}H_{41}O_6NS = (C_{24}H_{25}O_3)N(CH_3)_3 \cdot SO_3 \cdot C_7H_7$, aus Phenyltetrahydrothebaimin u. Toluolsulfosäuremethylester (Freund, Speyer) 330.
Verbindung, $C_{37}H_{44}O_6N_4$, aus der Dinitrosoverb. des Pentamethylendinormorphins (v. Braun) 18.
Verbindung, $C_{42}H_{22}O_4N_2$, Farbstoff, aus Aminoanthrachinon (Kalischer, Mayer) 813.
Verbindung, $C_{160}H_{256} = (C_{10}H_{16})_{16}$, aus Dammarharzozonid (Harries, Paulsen) 995.
Verbindungen, höherer Ordnung (Gutbier) 247. — organ., Molekularvol., u. Doppelbindung (Le Bas) 1100; u. Ozon (Harries) 991; Metallverbb. (Schlenk) 114*. — ungesätt. (Giua) 572. — homologe Reihen, physikal. Eigenschaften (Herz) 300. — s. a.: *Additionsverbindungen, Kohlenwasserstoffe, Komplex..., Salze etc.*
Verbrennung, flammenlose (Ellis) 79. — elektr., v. Gasgemischen (Sastry) 555. — v. Gasen, durch disruptive elektr. Entladung (Thornton) 371.
Verbundgas, s.: *Gichtgase.*
Verdampfung (Redlich) 706*. — Theorie, kinet. (March) 543. — v. Wasser, Heberrohr (Wagenaar) 968.
Verdampfungsapparate (Vogt-Gut) 82*.
Verdampfungswärme, v. nicht assoz. Flüss. (Albertosi) 543.
Verdauung, Fettgenuß, u. Fettgehalt des Serums (Cohn, Heimann) 668. — gastrische, u. Speichel (Maxwell) 232. — nach dem Tode (Falco) 1042. — v. Kalbfleisch (Langworthy, Holmes) 930. — v. Spinat (Rubner) 939. — v. gelben Rüben (Rubner) 939. — v. Haselnußkernen (Rubner) 940. — v. Steinpilzen (Rubner) 940. — des harten Gaumens der Rinder (Langworthy, Holmes) 930. — bei Coelenteraten (Haase) 407. — bei Kaninchen u. Hunden, Röntgenologie (Henrichs) 668. — Magensaft, v. Rana esculenta (Abderhalden) 407. — s. a.: *Stoffwechsel.*
Vererbung, Biochem.; Grenzen der Körpergröße u. der Lebensdauer (Rahn) 67.
Verflüchtigung, s.: *Destillation.*
Vergiftungen, Theorie (Jacoby) 833. 932. — durch Gase der Ammoniakfabrik (Leybold) 1055. — mit Leuchtgas (Hübner) 24. — mit As, Nachw., in Hautorganen (Meillère) 597. — durch Chlorate, u. Vork. v. Hämatin im Blute (Feigl) 186. — mit Dinitrobenzol (Reuter) 679. — mit Bromoform (Rattner) 511. — mit Strophanthus (Neumann) 755. — v. Tauben, durch Samen der Futterwicken (Rothea) 675. — s. a.: *Gifte, Toxine etc.*
Veronacetin 418.
Verseifung, mit H_2O_2 (Dubsky) 226. — v. Estern (Jones) 791. — s. a.: *Ester.*
Vetiveröl (Schimmel) 1016.
Vichysalz, Bindung der CO_2 (Mallat) 754.
Vicia Faba, Amylasegehalt der Samen (Blagowjeschtschenski) 231.
Vicillin (Reeves) 1167.
Vinylacrylsäure (Nottbohm) 797.
Vinylglykolsäure, Redukt., katalyt. (Böeseken) 126.
Vinyltrimethylen (Filipow) 218.
Violanin (Willstätter, Weil) 1156.
Viscose, Fäden u. Films daraus (Steimmig) 43*.
Viscosität, der Kolloide (v. Smoluchowski) 631. — v. alkoh. Lsgg. (Tower) 556.
Vitalfärbung, mit einfachsten Farbstoffen; Fixier. mit $HgCl_2$ etc. (Skraup) 822.
Vitamine, u. Ernährung mit Mais u. Reis (Clementi) 500.

Voltameter, Silbervoltameter (Vinal, Bonard) 538; Volumeffekt (Rosa, Vinal) 1102.
Vulcacit, u. Vulkanis. (Gottlob) 1087.
Vulkane, des Kaukasus (Loewinson, Lessing) 1066. — rezente, in Marokko (Gentil) 276.
Vulkanisation, s.: *Kautschuk.*
Vulkanische Gesteine, s.: *Gesteine.*

Wachs, Bericht 1915 (Herbig) 285. — Industrie, in Deutschland etc. (Fischer) 1085. — Bienenwachs, Beurteilung (Fischer) 77. 357; der Philippinen (Brill, Agcaoili) 928. — aus Espartogras (Budde) 267. — Wachspolituren (Lorenz) 360*. — s. a.: *Montanwachs.*
Wachstum, Biochem. (Cramer) 669. — Unters. (Robertson, Rây) 931; (Robertson) 931. — v. Hühnern (Drummond) 1176. — v. Ratten, u. Lactose (Drummond) 1176. — s. a.: *Ernährung.*
Wärme, spezif., v. festen Körpern (v. Jüptner) 49; v. Gasen, u. Druck (Peczalski) 975; v. binären Gemischen (Bramley) 475. — Durchlässigkeit, v. Flüss.; Wärmeabsorpt. eines Gefäßes, u. Brechungsindex des Materials u. der Flüss. (Vallot) 213. — Lösungswärme, in flüchtigen Lösungsmitteln (Raveau) 213. — Regulierung, u. Anästhesie etc. (O'Connor) 1044. — s. a.: *Brenn . . ., Verbrenn . . ., Schmelz . . ., Temp . . ., Therm . . .*
Wäscherei, Verwend., v. tryptischen Enzymen (Kind) 285.
Walrat, Unters. (Frerichs) 282.
Waltran, Härtung (v. Leent) 526.
Waschbäder, s. a.: *Färberei.*
Waschflaschen (Clapp) 1100.
Wasser, Gewinn., im Felde; Geologie (Salomon) 689. — Interferenz (Debye, Scherrer) 1105. — monomolekulares (Oddo) 372. — Mol.-Gew. in Lsgg. (Oddo) 371. — Molekularzustand als Lösungsmittel (Herz) 871. — Leitfäh., spezif., im Gleichgew. mit Luft-CO_2 (Kendall) 1105. — überhitztes, als Wärmeüberträger (Winkelmann) 434. — mit Kolloiden beladenes, Fäulnisfäh. (Lederer) 1197. — Zers., photochem. (Tian) 977. — Reinig., u. Algengehalt der Sandfilter (Diénert, Gizolme) 775; im Felde (Serger) 754. — Selbstreinig., durch Protozoen (Gemünd) 689. — dest., Destillationsapparat (Deutsch-englische Quarzschmelze) 44*. — Enthärtung, mit Permutit (Kolb) 285. — Klärung in biolog. Filteranlagen (Tatham) 960. — frisches, aus Seewasser (Akt.-Ges. Weser) 294*. — Javellisier. (Vallery) 36; Nachw. (Golse) 754. — Sterilis., mit Chlorgas (Ornstein) 362*; (Zamkow) 433; im Felde, durch NaOCl (Penau) 674; mit Chlorkalk (Langer) 354. — natürl., O-Verbrauch (Heise, Aguilar) 1065; mit organ. gebundenem Fe, Reinigung (Stadtgemeinde Breslau, Wagenknecht) 710*; Best., v. CO_2 (Johnston) 690. — Nachw., der Trinkbarkeit (Comte) 1067. — Gehalt, Best. (Fornet) 346. — Leitungswasser, v. München (Reichard) 561; — der Stadt Thann, Javellisier. (Grosheintz) 36. — der Stadt Neiße, Entfärbung, Enteisenung u. Entmanganung (Klut) 204. — Trinkwasser, Reinig. (Elektro-Osmose) 858*; im Felde (Jötten) 354; Entmanganung (Applebaum) 164; Sterilis. (Weichardt, Wolff) 204; Sterilis., u. Blutkohle (Salus) 674; Sterilis., durch NaOCl (Ferrand) 414; Prüf., toxikolog. (Kohn-Abrest) 770; u. Nutzwasser, Best., der CO_2; Best. an der Entnahmestelle (Winkler) 842. — Kesselspeisewasser (Reinig. (Heusz) 755. — s. a.: *Abwasser, Eis, Hydr . . ., Knallgas, Quellen, Meerwasser, Trocknen etc.*
Wasseranalyse, Nachw., der Verunreinigung; „Fäulnistiter" als Indicator (Sachnowski) 842. — Nachw., v. Cl (Le Roy) 31. 954; v. angreifender CO_2 (Winkler) 1067; u. Best. v. Acetylen (Weaver) 603. — Nachw., v. Bact. coli (Thöni) 30. — Best., der Leitfäh. u. des Trockenrückstandes (Emslander) 277; der H-Ionenkonz., u. Borsäure (Palitzsch) 1067; v. Ca u. Mg (Kay, Newlands) 347; v. H_2S (Winkler) 1189; der Alkalinität (Dhommée) 239; der Alkalinität, der Härte, Nachw. v. Methan etc. (Winkler) 277; Alkalibest. (Wagenaar) 423; der Härte; Methylrot als Indicator (Kay, Newlands) 346; der Gesamthärte, nach Blacher (Tilgner) 597; der temporären Härte (Norton, Knowles) 843; der Magnesiahärte (Noll) 525; der weichen Wässer, durch die Römer (Trillat) 199; (Stephanides) 691.
Wasserdampf, Gehalt der Luft, u. schwarze Strahlung (Gerlach) 452. — Zerfall (Trautz) 1108. — Überführ. in H_2O_2 (Elektrochem. Werke München) 288*.
Wasserglas, K- u. Ra-Wasserglas (Pukall) 722.
Wassermannsche Reaktion, s.: *Syphilis.*
Wasserstoff, Darst. (Badische) 438*. 859*; (Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.-G.) 616*; aus Al u. Wasser (Elkan Erben) 859*; aus Eisen u. Wasserdampf (Näher, Nöding) 860*; aus Fe u. Wasserdampf, Schachtofen (Messerschmitt) 287*. — Ausdehnungskoeff. (Leduc) 973. — Spek-

trum (Stark) 2; (Merton) 49; Serienlinien, elektrodynam. Spaltung (Wien) 169; Zeemaneffekt, Starkeeffekt (Sommerfeld) 1109. — Elektronen (Stark) 302. — u. Kathodenstrahlen (Ishino) 716. — Teilchen, u. α-Strahlen (Bose) 716. — Mol., Modell v. Debye; Dispers. (v. Leeuwen) 373. — Ionisation u. Dissoz.; Bldg. v. H_3 (Dempster) 84. — u. He; Atomgew. (Harkins, Wilson) 211. — H-He-Struktur der Atome, u. System der Elemente (Harkins) 536. — u. Luft, Ausbreit. der Flamme (Haward, Otagawa) 121. — u. CH_4, u. Luft, Entzünd. durch elektr. Funken (Sastry) 555. — Verbrenn., durch disruptive elektr. Entladung (Thornton) 371. — u. O, Katalyse, u. Os, u. Chloratlsg., u. Pt-Pd-Kontakt etc. (Hofmann, Ebert) 981. — Best., durch aktivierte Chloratlsg. (Hofmann) 598; (Hofmann, Schibsted) 600; in Gasgemischen, u. CuO (Burrell, Oberfell)238. — s. a.: *Elementaranalyse, Knallgas, Reduktion etc.*

Wasserstoffchloride, s.: *Amine.*

Wasserstoffelektrode, s.: *Elektroden.*

Wasserstoffionen, Konz., u. saurer Geschmack (Paul) 937; u. Komplement (Leschly) 926. — Giftigkeit für Protoplasma (Kříženecký) 152. — Best., der Konz. (Wagner) 75; Zelle (Long) 783; colorimetr., der Konz., u. Sulfonphthaleine (Lubs, Clark) 1068; in Bakterienkulturen (Clark, Lubs) 1068; Dinitrobenzoylenharnsto ff als Indicator (Bogert, Scatchard) 1189; in Meerwasser (Prideaux) 711; in Meerwasser, u. Borsäure (Palitzsch) 1067.

Wasserstoffkanalstrahlen, s.: *Kanalstrahlen.*

Wasserstoffperoxyd, Darst., aus Wasserdampf (Elektrochem. Werke München) 288*; v. konz. (Bariumoxyd-Ges.) 859*. — u. ultraviol. Licht (Tian) 977. — Katalyse im heterogenen Medium; Verss. mit Hg, Pt, mit Oxyden u. C (Lemoine) 247. 248. — in Säuren, u. Metalle (Salkowski) 374. — als Verseifungsmittel (Dubsky) 226. — u. Keimung (Demoussy) 149. — u. Titrier. mittels Phenolphthalein (Enell) 842. — u. Pyrophosphate; feste, aktiven O enthaltende Verbindungen (Ges. für chem. Ind. Basel) 530*. — Verb., mit Harnstoff (Farbenfabriken) 289*. 861*; mit Harnstoff, Biuret etc. (Stoltzenberg) 452.

Wasserstoffruthenichlorid, u. Alkali (Gutbier) 466.

Wasserstrahlpumpen, s.: *Pumpen.*

Wavellit (Koechlin) 1185.

Wein, junger, Gehalt, an Weinsäure (Baragiola, Schuppli) 1179. — saurer Geschmack, u. H-Ionenkonz.; Entsäuerung durch Na- u. K-Tartrat (Paul) 937. — Bekämpfung des Sauerwurms (Topi) 102. — u. Obstwein, etc., Beurteilung, Gehalt an flüchtiger Säure (Baragiola) 958. — Unters. 242. — alter, Unters. (Baragiola, Godet) 1178. — Wässerung, u. Best. der Milchsäure (Sericano) 696. — Nachw., v. Farbstoffen (Spaeth) 274; (Kreis) 432; (Masoni) 1077. — Best., der flüchtigen Säuren im Destillat (Schenk) 431; v. freier H_2SO_4 (Baragiola, Schuppli) 605; der Sulfate (Pritzker) 520; mikroanalyt., v. Glycerin (Ripper, Wohack) 696. — ungar. (Vuk) 835. — algerischer, anorm. (Laborde) 756. — des Gard u. der Camargue (Astruc, Callaudaun) 756. — s. a.: *Wermutwein.*

Weinreben, Vork., eines braunen Farbstoffes (Molisch) 403. — Kräuselkrankh. (Pantanelli) 685.

Weinsäure, Vork., in Heidelbeeren (Harris, Thrams) 1170. — Gehalt, im Most- u. Jungwein (Baragiola, Schuppli) 1179. — Röntgenogramm (Haga, Jaeger) 450. — u. Königswasser (Datta, Chatterjee) 1134. — u. Nitrophenylhydrazin (Dakin) 1120. — Salze (Pickering) 304. — K-Salz, Best., durch Redukt. v. KJ u. KJO_3 (Kantor) 603. — K- u. Na-Salz, u. Entsäuerung v. Wein (Paul) 937. — Bi-Salz, u. Tuberkelbacillen (Robert, Sauton) 670.

Weintrauben, Farbstoffe (Willstätter, Zollinger) 1156.

Weißerde, Adsorpt. v. Brillantgrün (Kühn) 866.

Weißmetalle, s.: *Metalle.*

Weizen, Vork. v. sterilen Früchten (Grantham, Groff) 509.

Weizenmehl, s.: *Mehl.*

Wermut, Zus. (Scurti, Tacchini) 675.

Wermutöl, u. Darm (Muirhead, Gerald) 504.

Wermutwein (Baragiola) 1194. — Best., der äther. Öle (Ronnet) 851.

Wertigkeit, s.: *Valenz.*

Wertpapier, s.: *Papier.*

Wirsingkohl, s. a.: *Gemüse.*

Wismut, Strukturschiebung (Johnsen) 641. — Hall- u. Corbinoeffekt (Chapman) 867. — Spektr. (Siegbahn) 213; (de Broglie) 375. 724. — elektr. Widerstand (Werner) 640. — Wechselstrom-Gleichstromeffekt (Heurlinger) 374. — u. H_2O_2-haltige Säuren (Salkowski) 374. — u. Hühnerspirillose (Robert, Sauton) 670. — reines, Darst., Analyse etc. (Mylius, Groschuff) 986. — Elektroanalyse (Schoch, Brown) 1074. — Best., im Naphtholat (Murray) 241. — Verbb., organ. (Challenger) 220.

Wismutchromat (Milbauer) 1110.

Wismutjodid, Verb., mit Dimethylthiochromon (Simonis, Elias) 145.
Wismutlegierungen, mit Sn, Hall- u. Corbinoeffekt (Chapman) 868.
Wismutnitrat, u. Darst. v. reinem Bi (Mylius, Groschuff) 986. — bas., u. verd. Säuren (Böckmann) 506.
Wismutsubbromid (Marino, Becarelli) 52.
Wismutsubchlorid (Marino, Becarelli) 53.
Witherit, Röntgenogramm (Jaeger, Haga) 450.
Wolfram, Magnetismus (Gans) 300. — Spektr. (de Broglie) 375. — „Farbentemperaturskala" (Hyde, Cady etc.) 460. — wahre Temperaturskala (Worthing) 460. 875. — Analyse (Hartman) 1191. — Best., in Ferrowolfram (Dittler, v. Graffenried) 602.
Wolframcarbid(Voigtländer,Lohmann)114*.
Wolframit (Hess, Schaller) 689.
Wolframsäure, Sol, Gestalt (Dießelhorst, Freundlich) 45. — Polywolframate (Rosenheim) 989.
Wolframsilicid (Wedekind, Pintsch) 706*.
Wolframstahl, s.: *Stahl.*
Wollastondraht (Benedicks) 554.
Wollastonit (Manasse) 160.
Wolle, Lichtbrechung (Herzog) 529. — Färbungen durch Salze in Ggw. v. Nitriten (Lodge, Lodge) 286. — Schafwolle, Carbonisieren (Teller) 781*.
Wollfett, u. Seifenindustrie (Schrauth) 528. — Lsgg., kolloide, daraus (Aktiebolaget Kolloid) 1093*.
Würze, s. a.: *Bier.*
Wulfenit, Röntgenogramm (Haga, Jaeger) 450.
Wunden, Latenz der Bakterien (Reinhard) 751. — Behandl., mit Ozon (Bordas) 511. 946; (Guyot) 511; mit Halogenoxychinolinderivv. (Ges. f. Chem. Ind. Basel) 115*. — Heilung, u. Fibrin (Bergel) 584. — vernarbte, latenter Mikrobismus (Lecène, Frouin) 342; (Lesné, Phocas) 679. — eitrige, Behandl., mit Acetonlsgg. (Heinen) 27.
Wurmsamenöl (Schimmel) 1016.
Wurst, s.: *Fleisch.*
Wutgift, s.: *Toxine.*

Xanthogensäure, Salze, u. Pyridin (Dubsky) 217. — Anhydride, gemischte (Richter) 90.
Xanthon, Derivv. u. Farbstoffe (Dhar) 1163.
Xanthophyllit, in Kalkstein (Eakle) 839.
Xanthorrhoea (Rowley) 529. 963.
Xylol, Kompressibil. (Richards, Shipley) 643. — u. $AlCl_3$ (Fischer, Niggemann) 897. — u. Königswasser (Datta, Fernandes) 1133. — u. Benzoylchlorid, u. Salze (Menschutkin) 315.
Xylolsulfochloramid (Dakin, Cohen etc.) 1048.
Xylose, Zerstörung bei der Gär. (Pellet) 1122.
Xylylazonaphthol, Äthyläther, Nitrat (Charier) 655.

Yohimbin (Spiegel, Corell) 60.
Yttrium, Bogenspektr. (Eder) 455. — Trenn., v. Erbium (James, Willand) 985.
Yttriumkobalticyanid, s.: *Kobalticyanwasserstoff.*
Yttriumoxyd, Verh. bei hohen Tempp. (Ruff, Lauschke) 969.

Z..., s. a.: *C...*
Zähigkeit, s.: *Viscosität.*
Zahncaries, u. $CaCl_2$ (Amsler) 73.
Zahnfleisch, Alaunnekrose (Duschkow-Kersiakoff) 946.
Zeemaneffekt, s.: *Spektrum.*
Zein, u. NH_3-Ausscheidung im Harn (Lo Monaco) 22.
Zellen, Zellkern, u. Gifte (Loew) 183. — tier., Speicherung v. sauren Farbstoffen (v. Moellendorf) 232. — tote, Bldg., v. Krystallen, in Malachitgrünlsgg. (Loew) 332. — s. a.: *Elemente, galvan., Gewebe, Protoplasma, Vitalfärbung etc.*
Zellstoff, Zellstoffwatte etc. (Leykam-Josefsthal Akt.-Ges. f. Papier- u. Druckind.) 709*. — s. a.: *Cellulose.*
Zellstoffablaugen, Eindampfen (Lundberg) 709*.
Zement (Sadtler) 1198. — wasserdichter (Hansen, Neve) 362*; (Giese) 534* — Magnesiazement (Müller, Eichert) 1204*. — MgO-$MgCl_2$-Zement, Zierplatten daraus (König) 710*. — Portlandzement (Rankin) 960. — zementartige Baustoffe (Rüdiger) 44*. — Fußböden, Verbesserung durch Aufbringen v. Fe (Knoph) 709.
Zichorie, Unters. (Sirot, Joret) 836.
Zichorienkaffee, s.: *Kaffee.*
Zigaretten, mentholhaltige (Merz & Co., Chem. Fabr.) 294*.
Zigarren, mentholhaltige (Merz & Co., Chem. Fabr.) 294*.
Zimt..., s. a.: *Cinnam...*
Zimtaldehyd, u. Aminophenylmercaptan (Claasz) 143. — Biphenylenhydrazon

(Blom) 1007. — Bromtolylhydrazon (Chattaway, Hodgson) 472. — Dichlor- u. Dibromphenylhydrazon (Chattaway, Ellington) 473. — Naphtholbenzylaminverb. (Betti) 481.
Zimtalkohol, u. HCl, u. HBr (Norris, Watt etc.) 557.
Zimtcarbonsäure, Chlorid u. Amid (Gabriel) 386.
Zimtsäure, opt. Aktivität (Erlenmeyer) 57. — Redukt., durch $CrCl_2$ (Traube, Passarge) 551; katalyt. (Böeseken) 125; in Ggw. v. Ni, u. H_2S, u. HCN (Kelber) 720. — Salze, Hydrotropie (Neuberg) 971. — Ag-Salz, Ammoniakat (Bruni, Levi) 640. — Methylester, Verb. mit Chloressigsäure (Kendall, Moore) 977. — Bromid (Staudinger, Becker etc.) 894. — Derivv. (de Fazi) 573; Perkinsche Reakt. (Reich, Chaskelis) 905; o-Derivate (Gabriel) 386.
Zink, Vork., in Seegras (v. Itallie, v.d. Zande) 498. — Darst. (Tharaldsen) 118*; Muffelofen (Gellbach) 118*. — Atomgew., Best. elektrolyt., in $ZnBr_2$ (Baxter, Grose) 554. — Polarisation, u. Alkohol (Isgaryschew) 211. — Veredlung (Schulz) 434; u. Al (v. Deventer) 459. — Dampf, Verdichtung an abgekühlten Flächen (Knudsen) 448. — in Weißmetallen (Förg) 1198. — Aufnahme, durch die Haut (Vogt, Burckhardt) 1046. — Best. (Patek) 844; volumetr., in $ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2$ u. $ZnSO_4$ (Sjöstrom) 956. — Überzüge, auf Eisen u. Stahldrähten (Altpeter) 611. — Gefäße, f. Marmeladen 1056. — verzinkte Gefäße f. Einmachezwecke (Fendler) 1055. — Zinkfolie, als Ersatz f. Zinnfolie (Röhrig) 356.
Zinkbromid, u. Atomgew. des Zn (Grose) 554. — u. Alkali (Hildebrand, Bowers) 553.
Zinkchlorid, u. Alkali (Hildebrand, Bowers) 553. — Analyse (Sjöstrom) 956. — u. Methylorange, u. andere Indicatoren (Kolthoff) 955.
Zinkchromat (Milbauer) 1111.
Zinkjodid, u. Alkali (Hildebrand, Bowers) 553.
Zinknitrat, Osmose (Bartell, Hocker) 630. — Analyse (Sjöstrom) 956.
Zinkoxyd, u. O; u. $Cr(OH)_3$ (Milbauer) 1111.
Zinkparawolframat (Rosenhein) 989.
Zinksulfat, Röntgenogramm (Jaeger, Haga) 451.
Zinn, Metallographie (Czochralski) 1113. — X-Strahlenspektr. (de Broglie) 723. — Teilchen, Brownsche Bewegung (Schidlof, Targonski) 368. — Gruppe, Trenn. der Metalle (Welch, Weber) 554. — in Nahrungsmitteln (Carles) 755. — Elektroanalyse, Trenn. v. Cu etc. (Schoch, Brown) 1073. — Best., in Zinnaschen, Schlacken etc. (Welwart) 427. — Trenn., v. Wolfram (Dittler, v. Graffenried) 602. — Überzüge, auf Eisen- u. Stahldrähten (Altpeter) 611. — Zinnfolie, Verwend. v. Zn (Röhrig) 356. — Salze, Ersatz f. die Seidenbeschwerung (Heermann) 704.
Zinn . . ., s. a.: *Stan . . .*
Zinnchlorid, u. Oxydation organ. Verbb. durch $KMnO_4$ (Doroschewski, Pawlow) 217.
Zinndioxyd, s.: *Zinnoxyd.*
Zinnlegierungen, Hall- u. Corbinoeffekt (Chapman) 868. — mit Sb u. Cu; Weißmetalle (Förg) 1198.
Zinnoxyd, u. CoO (Hedvall) 1112.
Zinnstein, Röntgenogramm (Haga, Jaeger) 450.
Zinnsulfat, Analyse (Sjöstrom) 956.
Zirkon, Färbung durch Ra-Strahlen (Doelter) 1063.
Zirkonium, X-Strahlenspektr. (de Broglie) 723. — Gruppe, Darst., der Elemente (Ehrich, Graetz etc.) 114*. — Trenn., v. Thorium (Ruff, Lauschke) 970.
Zirkoniumdioxyd, u. O; u. $Cr(OH)_3$ (Milbauer) 1111. — Gegenstände daraus, u. Temp.; Schmelzbarkeit etc. (Ruff, Lauschke) 968.
Zirkoniumsilicid (Wedekind, Pintsch) 706*.
Zucker, Definit., analyt.; offene u. geschlossene Zucker, Verh. gegen Fehlingsche u. Luffs Lsg. etc. (Milius, Schoorl) 896. — Bldg., in Zuckerrüben (Saillard) 499; bei Diabetes (Cremer, Seuffert) 1045. — Wrkg., bei der N-Best. nach Kjeldahl (Nolte) 280. — u. Blutgerinnung (Sammartino) 499. — Injekt., u. Bldg. v. Invertin (Folkmar) 585. — Konzentrieren v. zuckerhaltigem Pflanzensaft (Monti) 625*. — Unters. (Bruhns) 693. — Best., mit Fehlingscher Lsg. (Rolle) 693; in Backwaren (Spreckels, Beythien) 523. — s. a.: *Blut-, Harnzucker, Diastasen, Diabetes, Gärung, Melasse, Saccharose, Stoffwechsel etc.*
Zuckerarten, „zusammengesetzte", opt. Aktivität (Hudson) 1000. — u. Polypeptide, u. Peptone; Bldg. v. Humussubst. (Maillard) 1000. — reduzierende Wrkg. (Kolthoff) 694. — Nachw. in gesüßten Bieren (Schönfeld, Krumhaar) 612. — reduzierende, Best. (Frerichs, Mannheim) 162; (Wilson, Atkins) 1193. — s. a.: *Kohlenhydrate.*
Zuckerfabrikation, Bericht 1915 (Radlberger) 284. — in Canada (Potvliet) 356. — aus Melasse (Daude) 961. — Satu-

ration (Staněk) 701; (Melichar) 701. — Kampagne 1915/16, Behandl. des Diffusionssaftes mit Superphosphat (Wiesner) 356. — Best., v. Gummi u. Pektin im Filterschmutz (v. d. Linden) 698; des „Festgewichts" in Zuckerfabrikaten (Walker) 241. — Dest. v. Mostäpfeln in der Rübendest. (Saillard) 79.
Zuckerrüben, Widerstandsfäh. gegen Frost (Bartos) 29. — Züchtung (Wohanka) 948. — Wachstum, u. Temp. etc. (Saillard) 499. — Ertrag, u. Mg-Düngung (Fallada, Greisenegger) 685. — Krankh., in Böhmen (Uzel) 332. — Schnitzel, Nachw., v. Melasse (Strigel, Wilcke) 772.
Zuckersäure, Verh., im Organismus (Paderi) 585.
Zustand, s.: *Fest, Flüssigkeiten etc.*
Zustandsgleichung, Anwend. auf Dämpfe (Schimank) 868. — s. a.: *Gase, Phasenlehre etc.*
Zylinderöl, s.: *Schmieröle.*
Zymasen, s.: *Hefen.*

Register der Patentnummern.

Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite
288113	782	292352	118	292695	208	293094	288
290832	43	292356	81	292712	209	293100	292
291902	287	292357	81	292723	209	293101	292
291913	44	292365	39	292727	206	293113	287
291918	44	292385	113	292728	206	293125	289
291991	44	292393	40	292729	206	293137	291
292031	43	292394	41	292732	209	293156	289
292089	39	292395	41	292797	362	293163	531
292090	42	292456	41	292817	244	293169	293
292104	44	292457	42	292818	244	293171	361
292105	44	292470	166	292819	115	293184	291
292113	44	292471	118	292840	246	293185	292
292127	43	292481	210	292845	244	293186	293
292140	118	292482	205	292846	116	293187	293
292148	43	292483	114	292848	246	293188	360
292149	43	292491	114	292864	294	293195	294
292171	39	292496	209	292865	245	293201	294
292173	42	292517	81	292866	245	293207	290
292174	42	292530	288	292867	117	293228	362
292176	117	292531	207	292869	244	293232	358
292195	82	292541	113	292871	116	293253	362
292209	82	292542	113	292893	244	293256	362
292213	38	292543	113	292894	244	293258	291
292214	38	292544	207	292918	246	293261	361
292218	80	292545	207	292949	293	293266	362
292223	43	292546	82	292951	246	293267	359
292242	39	292554	210	292959	245	293273	359
292247	117	292561	210	292960	245	293274	360
292257	39	292583	114	292961	165	293283	362
292267	118	292586	205	292992	246	293287	531
292270	166	292588	205	292998	291	293310	360
292284	40	292589	205	293010	287	293318	359
292287	166	292590	208	293011	245	293319	359
292295	44	292603	209	293040	245	293322	360
292304	114	292615	859	293041	289	293333	360
292305	166	292616	206	293042	290	293352	440
292310	114	292618	208	293043	291	293358	437
292330	118	292622	205	293047	293	293359	359
292334	166	292649	208	293059	288	293365	361
292336	113	292652	210	293062	291	293369	442
292337	115	292681	208	293070	288	293374	965
292344	166	292694	206	293087	288	293375	437

Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite	Nr.	Seite
293400	438	293871	625	294188	708	294874	859
293415	362	293880	621	294201	709	294908	858
293429	439	293884	781	294202	709	294909	1093
293467	532	293890	623	294234	782	294910	859
293470	439	293896	780	294237	708	294911	860
293473	439	293897	617	294265	782	294912	1094
293487	442	293904	616	294267	706	294924	966
293496	441	293905	619	294274	706	294931	1203
293503	439	293908	620	294276	780	294932	860
293554	440	293917	623	294309	705	294939	1097
293555	440	293921	624	294331	781	294949	1098
293556	440	293943	859	294405	781	294957	966
293557	441	293944	616	294413	782	294978	862
293558	441	293951	780	294441	780	294991	860
293559	623	293956	618	294447	781	295013	1098
293576	440	293961	623	294465	782	295025	1096
293577	534	293963	623	294481	862	295042	1092
293578	622	293964	623	294485	781	295043	1093
293582	442	293967	623	294489	782	295044	1094
293585	438	293970	621	294516	781	295051	1096
293608	441	293971	622	294519	779	295053	1098
293613	438	293981	618	294539	966	295054	1098
293628	534	293982	619	294547	780	295062	1098
293640	532	293993	622	294572	857	295064	1098
293647	439	293998	624	294605	859	295070	1092
293657	533	294016	619	294611	859	295071	1092
293658	533	294017	624	294632	860	295072	1093
293659	533	294021	625	294638	860	295073	1094
293660	621	294028	616	294661	965	295074	1094
293668	624	294039	616	294666	858	295093	1204
293692	439	294044	709	294667	858	295104	1097
293693	532	294045	625	294688	862	295123	1204
293694	533	294050	710	294706	860	295124	1097
293715	534	294066	709	294724	861	295140	1092
293716	624	294069	710	294725	861	295142	1096
293724	529	294072	708	294726	861	295157	1092
293741	621	294079	709	294731	861	295164	1093
293751	529	294083	706	294754	858	295178	1093
293762	622	294084	620	294755	861	295183	1094
293775	534	294085	706	294778	965	295186	1096
293780	624	294095	710	294779	966	295189	1097
293783	625	294098	710	294780	857	295200	1091
293786	530	294107	707	294781	858	295201	1092
293787	530	294119	708	294796	965	295202	1095
293798	533	294130	708	294799	1095	295203	1095
293809	616	294136	708	294813	965	295209	1097
293825	624	294142	705	294824	1095	295219	1093
293842	620	294159	707	294825	1096	295222	1094
293848	530	294160	709	294830	1097	295272	1204
293858	534	294162	710	294833	965	295296	1204
293864	617	294182	708	294857	862	295354	1204
293866	620	294184	705	294858	862		

Statistik der Referate.

Nach Umfang (Kolumnen). 1916. II.

Nummer	Apparate	Allgemeine und physikalische Chemie	Anorganische Chemie	Organische Chemie	Physiologische Chemie	Gärungschemie und Bakteriologie	Hygiene und Nahrungsmittelchemie	Medizinische Chemie	Pharmazeutische Chemie	Agrikulturchemie	Mineralogische und geologische Chemie	Analytische Chemie	Technische Chemie	Patente	Bibliographie	Summe in Bogen
	Kolumnen															
1	—	2,3	2,0	14,5	3,4	2,5	—	2,7	1,3	1,0	—	5,3	2,6	6,4	—	$2^3/_4$ Bg.
2	—	4,9	3,5	11,6	4,2	—	2,6	2,3	1,4	—	—	4,0	1,4	2,1	—	$2^3/_8$ „
3	—	—	1,3	11,3	5,6	—	2,8	2,3	—	1,3	1,5	4,0	—	5,9	—	$2^1/_4$ „
4	—	3,1	—	25,8	5,2	1,3	1,5	2,5	1,4	—	1,0	3,8	1,3	1,1	—	3 „
5	0,9	—	2,5	12,6	8,4	2,3	2,0	2,1	—	1,0	—	4,7	1,8	5,4	0,3	$2^3/_4$ „
6	—	2,7	1,5	16,0	3,0	—	—	1,6	1,2	1,8	—	5,2	—	3,0	—	$2^1/_4$ „
7	—	—	2,6	18,1	5,4	1,1	1,2	—	—	—	0,9	7,6	3,4	7,1	0,6	3 „
8	1,1	5,1	5,6	24,4	5,2	1,3	1,0	5,6	0,9	—	—	9,0	4,6	4,2	—	$4^1/_4$ „
9																
10	2,7	5,8	4,8	25,9	7,7	4,1	1,9	1,6	2,1	2,6	1,2	9,8	4,5	4,9	0,4	5 „
11																
12	—	9,0	14,8	30,3	9,4	—	3,2	4,6	0,9	2,5	1,6	5,8	4,6	5,3	—	$5^3/_4$ „
13																
14	0,9	8,4	10,9	24,9	5,6	2,6	1,1	4,2	—	2,5	—	12,9	7,2	9,5	1,3	$5^3/_4$ „
15																
16	1,2	7,1	8,0	19,7	8,3	2,9	4,7	4,5	1,6	1,2	4,0	9,8	5,5	5,5	—	$5^1/_4$ „
17																
18	—	10,1	4,8	16,9	8,5	2,7	4,1	3,7	1,4	4,7	2,0	5,3	4,6	3,2	—	$4^1/_2$ „
19																
20	1,6	1,5	3,1	33,3	12,3	—	1,5	—	1,2	1,0	3,3	10,6	5,1	5,5	—	5 „
21																
22	0,9	7,7	5,7	48,0	8,1	3,9	3,9	6,2	—	2,6	4,1	6,3	4,8	1,6	0,2	$6^1/_2$ „
23																
24	3,3	7,2	14,4	40,6	17,0	4,6	4,7	2,9	1,3	—	3,7	14,5	10,6	7,2	—	$8^1/_4$ „
25																
26	1,2	5,2	8,4	52,4	11,0	—	2,7	3,6	0,5	1,0	4,0	8,2	6,6	1,2	—	$6^5/_8$ „
Sa. Kol.	13,8	80,1	93,9	426,3	128,3	29,3	38,9	50,4	15,2	23,2	27,3	126,8	68,6	79,1	2,8	$75^1/_4$ Bgn. = 1204 Seiten

Statistik der Referate.

Nach Zahl. 1916. II.

Nummer	Apparate	Allgemeine und physikalische Chemie	Anorganische Chemie	Organische Chemie	Physiologische Chemie	Gärungschemie und Bakteriologie	Hygiene und Nahrungsmittelchemie	Medizinische Chemie	Pharmazeutische Chemie	Agrikulturchemie	Mineralogische und geologische Chemie	Analytische Chemie	Technische Chemie	Patente	Bibliographie	Summe
1	—	6	6	15	11	8	—	12	4	4	—	11	7	29	—	113
2	—	13	8	13	11	—	5	14	3	—	—	14	6	7	—	94
3	—	—	3	19	14	—	8	10	—	11	4	13	—	22	—	104
4	—	9	—	30	19	5	7	12	9	—	3	11	7	7	—	119
5	5	—	6	15	21	6	6	10	—	3	—	10	8	27	4	121
6	—	10	4	24	9	—	—	5	3	6	—	22	—	17	—	100
7	—	—	10	14	13	3	7	—	—	—	5	19	24	30	8	133
8																
9	5	18	14	28	13	3	5	21	7	—	—	24	25	21	—	184
10																
11	8	23	15	37	22	9	5	5	4	9	4	31	20	23	7	222
12																
13	—	24	30	32	26	—	14	22	5	5	6	18	14	20	—	216
14																
15	5	31	28	48	21	8	5	15	—	8	—	32	32	42	18	293
16																
17	5	19	18	28	30	6	10	18	5	5	10	29	25	27	—	235
18																
19	—	26	10	24	30	7	16	20	5	10	7	28	17	18	—	218
20																
21	7	5	8	29	34	—	8	—	4	4	8	40	20	29	—	196
22																
23	4	26	14	40	25	10	13	29	—	8	10	21	22	10	3	235
24																
25	11	27	19	42	51	9	16	12	8	—	11	38	47	40	—	331
26	7	19	20	58	32	—	11	18	3	4	13	25	26	6	—	242
Sa.	57	256	213	496	382	74	136	223	60	77	81	386	300	375	40	3156

Verzeichnis der Abbildungen.

1. u. 2. Spezialpipetten zum Gebrauche alkal. Pyrogallollsg. (Anderson) 363.
3. Ein neuer Kühler (Fränkel) 363.
4. Ein abgeänderter Thermoregulator (Boekhout) 364.
5. Fettextraktionsapp. (Schmidt) 364.
6. Abfüllapp. mit gleichzeitigem Zu- u. Ablauf (Tambach u. Zutavern) 967
7. Eiskühler (Wagenaar) 968.
8. Diagramm über die Einordnung des Martensits (Broniewski) 985.
9. Vulkanisationskurve (Gottlob) 1085.

Bandnummern oder Jahrgänge

aller Journale, aus denen im Jahre 1916, Juli bis Dezember (C. **1916.** II.), erschöpfend referiert worden ist.

Andere, der Chemie ferner stehende Zeitschriften haben nur dann Berücksichtigung gefunden, wenn daraus Separata übersandt worden sind, die inhaltlich zum Referieren geeignet erschienen.
Über Sitzungsberichte und Dissertationen ist nicht referiert worden.

Zugleich als Zeittafel für **1916.** II. dienend.

American Journal of Physiology, The . . . . . 40.
American Journal of Science, The (SILLIMAN) . . . . . [4] 42.
Analyst, The . . . . . 41.
Annalen der Physik . . . [4] 50. 51.
Annales de Chimie analytique appliquée . . . . . 21.
Annales de Chimie et de Physique . . . . . *)
Annales de Chimie . . . . [9] 5. 6.
Annales de l'Institut Pasteur . . . 30.
Annales de Physique . . . . [9] 5. 6.
Annales des Falsifications . . . . 9.
Annales scientifiques de l'Université de Jassy . . . . . 9.
Apotheker-Zeitung . . . . . 31.
Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamt . . . . . 50.
Archiv der Pharmazie . . . . 254.
Archiv für Anatomie und Physiologie (WALDEYER u. RUBNER). Physiologische Abteilung . . . . . 1916.
Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen u. der Tiere (PFLÜGER) . . 164—166.
Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie . . . . . 80.
Archiv für Hygiene . . . . . 85.
Archives des sciences physiques et naturelles (Genève) . . . . . [4] 42.
Archivio di Farmacologia sperimentale e Scienze affini . . 21. 22.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Rendiconti (Roma) . . . . . [5] 25. I. u. II.
Beiträge zur Physiologie . . . . 1.
Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft . . . . . 34.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft . . . . . 49.
Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (Berlin) . . . . . 26.

*) Erscheint ab 1914 getrennt in „Annales de Chimie“ und „Annales de Physique“.

Berichte über die Verhandl. der Kgl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften, math.-physikalische Klasse . . . . . 68.
Berliner klinische Wochenschrift . . . . . 53.
Biochemische Zeitschrift . . . 75—77.
Biochemical Journal, The . . . . 10.
Bollettino chimico farmaceutico . . . . . 54.
Bulletin de la Section Scientifique de l'Academie Roumaine . . . . . 4. 5.
Bulletin de l'Association des chimistes de Sucrerie et de Distillerie 33
Bulletin de la Société chimique de France . . . [4] 19. 20.
Bulletin de la Société des Sciences de Bucarest (Buletinul Societaţii de Ştiinţe) . . . 24.
Bulletin de la Soc. franç. de Minéralogie . . . . . 39.
Bulletin des Sciences Pharmacologiques . . . . . 23.
Chemical News, The . . . . 113. 114.
Chemiker-Zeitung . . . . . 40.
Chemische Apparatur . . . . . 3.
Chemische Industrie, Die . . . . 39.
Chemische Revue über die Fett- u. Harz-Industrie . . . . . *)
Chem. Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze . . . . . 23.
Chemisch Weekblad . . . . . 13.
Collegium . . . . . 1916.
Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences (Paris) . . . . . 163.
Deutsche Essigindustrie, Die . . . 20.
Deutsche medizin. Wochenschrift . . . . . 42.
Deutsche Parfümeriezeitung . . . 2.
Elektrochemische Zeitschrift . . . 23.
Färberzeitung . . . . . 27.
Farbenzeitung . . . . . 21. 22.
Ferrum . . . . . 13.
Fermentforschung . . . . . 1.
Fortschritte der Chemie, Physik und physikal. Chemie . . . 12.
Gazzetta chimica italiana . . . 46. II.
Gesundheitsingenieur . . . . . 39.
Giornale di Farmacia, di Chimica etc. . . . . 65.
Gummi-Zeitung . . . . . 30. 31.
Hygienische Rundschau . . . . . 26.
Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik . . . . . 13.
Jenaische Zeitschr. f. Naturwissenschaft . . . . . 54.
Journal de Chimie Physique . . . 14.
Journal de Pharmacie et de Chimie . . . . . [7] 14.
Journal der Russischen Physikal.-Chem. Gesellschaft. Chem. u. Physik. Teil. . . . . 47.
Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung . . . . 59.
Journal für Landwirtschaft . . . 64.
Journal für prakt. Chemie [N. F.] . . . . . 93. 94.
Journal of Biological Chemistry, The . . . . . 25.
Journal of Physical Chemistry, The . . . . . 19.
Journal of Physiology, The . . . 50.
Journal of the American Chemical Society, The . . . . 38.
Journal of the Chemical Society (London) . . . . 109. 110.
Journal of the Franklin Institute, The . . . . . 182.
Journal of the Society of Chemical Industry . . . . . 35.
Journal of Industrial and Engineering Chemistry, The . . . 8.
Journal of the Washington Academy of Sciences . . . . . 6.
Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics . . . 8.
Kolloidchemische Beihefte . . . . 8.
Kolloid-Zeitschrift . . . . . 18. 19.
Landwirtschaftl. Jahrbücher . 49. 50.
Landwirtschaftliche Versuchs-Stationen, Die . . . . . 89.
Liebigs Annalen der Chemie . . . 412.

*) Erscheint ab 1/1. 1916 als: Chem. Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze.

Metall und Erz . . . . . [13] N.F. 4.
Metallurgie . . . . . *)
Midland Druggist and Pharmaceutical Review, The . . . . 50.
Milchwirtschaftliches Zentralblatt . . . . . 45.
Milch-Zeitung . . . . . **)
Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung u. der Hygiene . . . . . 7.
Mitteilungen aus dem Königlich. Materialprüfungsamt (Groß-Lichterfelde West) . . . 34.
Mitteilungen aus der Königl. Landesanstalt für Wasserhygiene . . . . . 21.
Monatshefte für Chemie . . . . . 37.
Moniteur scientifique . . . . . [5] 6.
Montanistische Rundschau . . . . 8.
Münchener medizin. Wochenschrift . . . . . 63.
Nachrichten von der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen . . . . 1916.
Naturwissenschaftliche Rundschau . . . . . ***)
Naturwissenschaften, Die . . . . 4.
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie u. Paläontologie . . . . . 1916. II.
Öffentliche Gesundheitspflege . . . . . 1.
Österreichische Chemiker-Zeitung . . . . . [N. F.] 19.
Österr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen . . . . . †)
Österreichisch-Ungar. Zeitschrift f. Zucker-Industrie und Landwirtschaft . . . . . 45.
Petroleum . . . . . 12.
Pharmaceutical Journal, The 96. [4] 43.
Pharmaceutical Review . . . . . ††)
Pharmaceutisch Weekblad . . . . 53.
Pharmazeutische Zentralhalle . . . . . 57.
Pharmazeutische Post . . . . . 49.
Pharmazeutische Zeitung . . . . 61.
Philippine Journal of Science, The . . . . . A. 11.
Philosophical Magazine . . . . [6] 32.
Physikalische Zeitschrift . . . . 17.
Proceedings of the Chemical Society (London) . . . . . †††)
Proceedings of the Royal Society (London) . . . { Serie A. 92. Serie B. 89.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas . . . . . 36.
Revue internationale des falsifications . . . . . *†)
Schweizerische Apotheker-Zeitung, früher: Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmazie . . . . 54.
Seifenfabrikant . . . . . 36.
Seifensieder-Zeitung . . . . . 43.
Sitzungsberichte der Kgl. Preuß. Akademie der Wiss. Berlin . . . . . 1916.
Skandinavisches Archiv für Physiologie . . . . . 33.
Stahl und Eisen . . . . . 36.
Stazioni sperimentali agrarie italiane, Le . . . . . 49.
Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen, [N. F.] . . . . . 33.
Umschau, Die . . . . . 20.
Vierteljahrsschrift f. gerichtl. Medizin und öffentliches Sanitätswesen . . . . . [N. F.] 52.

*) Vom 1/10. 1912 ab in zwei Zeitschriften getrennt erschienen als: „Ferrum“ und „Metall und Erz“.

**) Ist mit dem Milchwirtschaftlichen Zentralblatt vereinigt (ab 1912).

***) Ist mit „Die Naturwissenschaften“ vereinigt (ab 1912).

†) Diese Zeitschrift ist mit der „Montanistischen Rundschau“ vereinigt (ab 1/1. 1915).

††) Ist mit The Midland Druggist vereinigt worden.

†††) Wird von Band 25 an nicht mehr referiert (vgl. Protokoll der Vorstandssitzung der Dtsch. Chem. Ges.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4348.)

*†) Erscheint ab Ende 1908 als: Annales des Falsifications (s. d.).

Vierteljahrsschrift f. öff. Gesundheitspflege . . . . . *)
Wiener klinische Wochenschrift . . . . . 29.
Wochenschrift für Brauerei . . . 33.
Zeitschrift des allgemeinen Österreichischen Apotheker-Vereins . . . . . 54.
Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie . . . . . 1916.
Zeitschrift für analytische Chemie . . . . . 55.
Zeitschrift für angewandte Chemie . . . . . 29.
Zeitschrift für anorganische Chemie . . . . . 96—98.
Zeitschrift für Biologie . . . . . 67.
Zeitschrift für Chemie u. Industrie der Kolloide . . . . . **)
Zeitschrift für das gesamte Brauwesen . . . . . 39.
Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen . . . . . 11.
Zeitschrift für das landwirtschaftliche Versuchswesen in Österreich . . . . . 19.
Zeitschrift für den physikal. u. chemischen Unterricht . . . 29.
Zeitschrift für Elektrochemie . . . 22.
Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie . . . . 18.
Zeitschrift für Farbenindustrie . . . . . 15.
Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten . . . . 81. 82.
Zeitschrift für Immunitätsforschung u. experimentelle Therapie 1. Teil . . . . . 24. 25.
Zeitschrift für Naturwissenschaften (Halle) . . . . . 86.
Zeitschrift für öffentliche Chemie . . . . . 22.
Zeitschrift für physikalische Chemie . . . . . 91. 92.
Zeitschrift für physiologische Chemie . . . . . 96. 97.
Zeitschrift für prakt. Chemie . . . 24.
Zeitschrift für Spiritusindustrie . . . . . 39.
Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel . . . . . 31. 32.
Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie . . . . . 32. 33.
Zeitschrift für wissenschaftl. Photographie, Photophysik u. Photochemie . . . . . 16.
Zeitschrift für Zucker-Industrie in Böhmen . . . . . 40. 41.
Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde u. Infektionskrankh. I. Abt. . . . 78.
Dass. II. Abt. . . . . 45. 46.
Zentralblatt für Mineralogie, Geologie u. Paläontologie . . 1916.
Zentralblatt für Physiologie . . . 31.

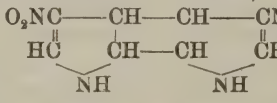
*) Erscheint von 1/1. 1916 ab als: Öffentliche Gesundheitspflege.
**) Erscheint ab Juli 1913 als „Kolloid-Zeitschrift".

Druckfehlerberichtigungen.

Behufs größerer Deutlichkeit wird (vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34.** 4817 [1901]) die Zeile, in welche eine Berichtigung einzutragen ist, durch ihre senkrechte Entfernung in Millimetern von dem unter, bezw. bei den früheren Bänden neben der Seitenzahl befindlichen Strich kenntlich gemacht. Bei der ersten Seite eines jeden Heftes, welche keine Seitenzahl trägt, zählt die Entfernung von dem untersten Strich des sogen. Kopfes ab.

Zu Band **1916.** I.

S. 505, Die Formel IX. hat zu lauten:



„ 781, 162 mm v. o. statt: bildet sich *Crotonylenalkohol*; lies: *der Essigsäureester des Crotonylenalkohols.*

„ 930, 100 mm v. o. statt: *α-Phenacyl-o-phenylisoxazol* lies: *α-Phenacyl-γ-phenylisoxazol.*

„ 1055, 80 mm v. o. statt: Lösen des fl. Kondensationsprod. in h. HCl ··· lies: Sättigen des fl. Kondensationsprod. in Bzl. mit HCl ···

„ 1068, 115 mm v. o. statt: $C_{10}H_{16}$ = $CH_2 : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH_2$ lies: ··· = $CH_2 : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH_2$.

„ 1199, 112 mm v. o. statt: schwanken beim Alkoholatgehalte lies: ··· beim Alkoholgehalte.

„ 1370, 50 mm v. o. statt: (v. Szily) 719 lies: (Bail) 719.

Zu Band **1916.** II.

S. 22, 60 mm v. o. statt: **G. C. Cosentino** lies: **G. G. Cosentino.**

„ 155, 98 mm v. o. statt: Berl. klin. Wchschr. **53.** 357—58 lies: ··· 657—58.

„ 159, 123 mm v. o. statt: Das von NEUFELD lies: ··· NEUBERG.

„ 227, 24 mm v. o. statt: *Daturae Stramonium* lies: *Datura* ···

„ 227, 29 mm v. o. statt: ··· der Tollkirsche lies: ··· Stechäpfel.

„ 369, 95 mm v. o. statt: *Die Ultramikroskopie der Polarisationserscheinungen* lies: ··· *der Krystallisationserscheinungen.*

S. 390, 122 mm v. o. statt: 1. *Myronsäure* lies: *Ameisensäure.*

„ 400, 52 mm v. o. statt: *N-Demethylochlorhydrat* lies: *N-Demethylokodeinchlorhydrat*

„ 410, 90 mm v. o. statt: *Aminotetrazolsäure* lies: *Aminotetrazotsäure.*

„ 790, 10 mm v. o. statt: *d-Aminoglycerindibromhydrat* lies: *d-Diaminoglycerindibromhydrat.*

„ 790, 68 mm v. o. statt: Durch Erhitzen der Lsg. bildet sich unter Ersatz der Äthyl- durch die Isäthionylgruppe lies: Durch Erhitzen der Lsg. bildet sich unter Abspaltung von A. u. Eintritt der Isäthionylgruppe in die Aminogruppe.

„ 804, 24 mm v. o. statt: Der *Diphenylacetatessigester* lies: ••• *Diphenylacetessigester.*

„ 884, 59 mm v. o. statt: *p-p'-Dibromdiphenyldiazomethan* lies: *p-p'-Dibrombenzophenonhydrazon.*

„ 926, 170 mm v. o. statt: schnell, aber lies: schnell aber.

„ 928, 182 mm v. o. statt: [11/11.] lies: [11/1.].

„ 1011, 100 mm v. o. statt: Niccolosalicylate lies: Nickelosalicylate.

„ 1017, 84 mm v. o. statt: (vgl. BISTRYOCKI •••) lies: ••• BISTRZYCKI •••

„ 1026, 125 mm v. o. statt: *Methenyenlbis-1-o-tolyl-3-methyl-5-pyrazolon* lies: *Methenylbis-1-o-tolyl-3-methyl-5-pyrazolon.*

„ 1045, 26 mm v. o. statt: Biochem. Ztschr. lies: Biochem. Journ.

„ 1119, 8 mm v. o. statt: *Jodoäthylenglykolatocuprasäure* lies: *Jodoäthylenthioglykolatocuprasäure.*

„ 1125, 24, 26, 38, 44 mm v. o. statt: ••• β-Amylase ••• und ••• α-Amylase ••• lies: ••• β-Amylose •••, ••• α-Amylose •••

„ 1134, 95 mm v. o. statt: *Hexamethylen, Tetramin* lies: *Hexamethylentetramin.*

„ 1138, 85 mm v. o. statt: *Benzaldiphenylhydrotetrazon* lies: *Dibenzaldiphenylhydrotetrazon.*

„ 1140, 9 mm v. o. statt: *Benzalbenzoyldi-p-bromphenylhydrazotetrazon* lies: *Benzalbenzoyldi-p-bromphenylhydrotetrazon.*

„ 1141, 105 mm v. o. statt: *Ammoniumacrylat*, $CH_2CHCO_2(NH_4)$·, lies: ••• $CH_2 : CH \cdot CO_2(NH_4)$.

„ 1215 Spalte 2, statt: *Cosentino* (G. C.) lies: ••• (G. G.).

Destillation von Mostäpfeln in der Rübendestillation (Saillard) 79. — Agglomeratkugeln u. Verwendung in der Metallurg. u. chem. Industrie (Brackelsberg) 703. — Alkoh. Getränke Ostindiens (Fischer) 853.

Fette und Wachs.

Ersatz für Glycerin, Öle, Fette u. Seifen (Löffl) 703. — Degras (Geerdts) 776.

Fette Öle im Lichte der mesomorphen Polymerisation (Fahrion) 37. — Raffinierte pflanzliche Öle (Baskerville) 164. — Gesättigte Fettsäuren u. deren Glyceride (Ölverwertungs-Ges. m. b. H.) 208*. — Spaltung von Fetten u. Ölen (Böhm) 209*. — Verwertung des Maikäfers zur Fettgewinnung (Rabow) 285. — Ölhärtung in Ggw. von Nickelborat (Schönfeld) 285. — Fetthärtung (Fahrion) 285; (Normann) 285. 962; (Siegmund) 526. 703; (Hegel) 613; (Herzog) 776; (Frerichs) 962. — Technische App. beim Fetthärtungsprozeß (Klimont) 285. — Fette, Öle u. Wachsarten im Jahre 1915 (Herbig) 285. — Wrkg. von Trocknern auf Olivenöl (Mackey etc.) 357. — Kühlen von geschmolzenen Fetten (Naamlooze Vennootchap „Ant. Jurgens' Vereenigde Fabrieken") 442*. — Gehärtete Fette (van Leent) 526. — Fettgewinnung mit Hilfe von Mikroben (Lindner) 613. — Mikrobenflora der zuckerhaltigen Saftflüsse (Lindner) 613. — Cottonöl-Soapstock u. seine Verarbeitung (Keutgen) 703. — Beziehung zwischen physikalischen u. chem. Konstanten der Fette u. Öle (Backer) 703. — Optische Eigentümlichkeiten von mit Erdöldestillaten versetztem Leinöl oder anderen fetten Ölen (Sacher) 703. — Geruchsverbesserung von Fischölen (Weiss) 708*. — Verfahren zur Gewinnung von Öl aus Steinobstkernen (Merz) 776. — Gewinnung von Öl aus Steinobstkernen (Alpers) 776. 777. — Zur Vermehrung unserer Fettvorräte (Engel) 777. — Verarbeitung von Fischen u. Fischabfällen (Bringk) 782*. — Vergleichende Verss. über Fetthärtung unter Anwendung von Nickelmetall u. von Nickeloxyden (Normann) 853. — Problem der Fetthärtung Margosches) 962. — Verhalten der Hydroxylgruppe bei der nickelkatalyt. Reduktion von Oxyfettsäuren (Jurgens etc.) 962. — Raffinieren pflanzlicher u. tier. Öle (Baskerville) 963. — Gewinnung von hellem u. fast geruchlosem Tran (Bergius) 965*. — Verarbeitung einiger Abfallfette (Knorr) 1084. — Theoret. Fettchemie 1915 (Fahrion) 1084. — Gehärtete Öle als Kakaoölersatz (Rapp) 1084.

Wasserbindungsvermögen von gehärteten Fetten u. a. (Brauer) 527.

Seifenersparnis bei Anwendung von Permutit (Kolb) 285. — Seifenersatz (Heiduschka) 357. 1084. — Kernseifen u. Tonseifen (Kühl) 435. — Zweckmäßige Verwertung des Rohwollfettes in der Seifenindustrie (Schrauth) 528. — Eindampfen des Glycerinwassers im Vakuum (Keutgen) 613. — Fabrikation mit Tonerde oder Talkum stark vermehrter pilierter Seifen (Schaal) 613. — Verhütung des Ausflockens von Kalkseife in Waschbädern (Farbenfabriken) 616*. — Industrielle Darst. der Kaliseifen u. Natronseifen (Lecoq) 703. — Rückgewinnung von Fettsäuren aus gebrauchtem Seifenwasser (Scholz) 777. — Kühlverf. für flüss. Seifenmasse u. dgl. (Ockel) 781*. — Seife u. Waschwirkung (Buchner) 963.

Aufgaben der Wachschemie (Fischer) 357. — Wachserzeugung Deutschlands, seiner Verbündeten etc. (Fischer) 1085.

Kerzenindustrie in Österreich-Ungarn (Lach) 963.

Geschichte der Herst. von Mineralschmierölen u. deren Verwendung (Schmitz) 777. — Oxydation von Automobilzylinderölen (Waters) 1085.

Färberei.

Färberei 1916 (Halle) 854.

Interessante Oxydation auf der Faser (Diehl) 854. — Brit. Teerfarbenindustrie u. ihre Schwierigkeiten im Kriege (Whittaker) 1200.

Beizen, Waschen, Bleichen.

Verwendung tryptischer Enzyme in der Wäscherei (Kind) 285.

Färben, Appretieren, Drucken

Schwarze Färbungen auf Wolle (Farbenfabriken) 1203*. — Echte Färbungen u. Drucke (Stolle & Kopke) 1204*. — Neuerung beim Druck v. Textilstoffen (Farbenfabriken) 205*. — Echte Färbung (Diehl) 285. — Färbungen auf ungebeizten Gespinstfasern (Gesellschaft für chem. Industrie in Basel) 287*. — Färben von toten u. lebenden Haaren, Pelzen, Fellen u. dgl. (Fresenius etc.) 358*; (Farbwerke) 705*. — Weiß- oder Buntreservieren von mit Chromfarben unter Zusatz einer Chrombeize zu färbenden Waren (Durand & Huguenin A.-G.) 359*. — Erzeugung echter schwarzer Färbungen auf der Faser (Griesheim-Elektron) 437*. —

Erzeugung echter türkischrotähnlicher Färbungen (Farbwerke) 857*. — Bedrucken von Geweben mit Fließfarben (Roessingh) 858*. — Verfahren, gerbstoffhaltige Pflanzenteile in braunen oder schwarzen Tönen zu färben (Wieler) 965*. — Waschechte Färbungen auf der Faser (Farbenfabriken) 1093*.

Farbstoffe.*)

Grüne beizenziehende Farbstoffe (Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co.) 621*. — Künstliche organische Farbstoffe 1915 (Lehmann) 704. — Schwarzreservedrucke (Diehl) 1085.

Küpenfarbstoffe Herst. von Reserven unter Küpenfarbstoffen (Crone & Co.) 39*. — Über Ägyptischblau (Bock) 357.

Monoazofarbstoffe. Monoazofarbstoffe für Wolle (Farbwerke) 439*. — Azofarbstoffe (Farbenfabriken) 439*. — Gelbe chromierbare Monoazofarbstoffe (Farbwerke) 1096*. — Wasserlöslicher Azofarbstoff (Badische) 1096*.

Polyazofarbstoffe. Darst. von Trisazofarbostoffen (Farbenfabriken) 291*. 533; (Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation) 533*. — Grüne substantive Trisazofarbstoffe (Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation) 437*. — Walkechte gelbe Disazofarbstoffe für Wolle (Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation) 440*. — Chromierbare o-Oxydisazofarbstoffe (Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation) 533*. — Diazotierbare Trisazofarbstoffe (Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation) 534*.

Schwefelfarbstoffe. Gelbe Schwefelfarbstoffe (Farbenfabriken) 43*. 293*. 441*. — Schädlicher Schwefel als Bestandteil der schwarzen Schwefelfarbstoffe (Zänker etc.) 286. — Schwefel beim Färben mit Schwefelfarbstoffen (Zänker) 1200. — Schwefelfarbstoffe (Farbenfabriken) 292*; (Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation) 293*. 441*. 1097*; (Leopold Cassella & Co.) 622*.

Baumwollfarbstoffe. Baumwollfarbstoffe (Farbenfabriken) 360*. — Gelbe bis gelbbraune schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe (Cassella & Co.) 441*. — Schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe (Cassella & Co.) 622*.

Mineralfarben, Anstriche, Lacke, Firnis, Klebstoffe etc.

Wetterfeste Anstrichmasse (Forstner) 166*. — Ultramarin (Gebrüder Vossen) 360*. — Bemerkungen über Sikkative (Mühle) 435. — Kolloidchemie u. Ultramarin (Bock) 854. — Künstlicher Ocker aus Eisenbeizlaugen u. Ton (Sachse) 1097*.

Ein als Glaserkitt verwendbarer Ölkitt (Chem. Fabrik Brugg etc.) 209*. — Flüssige Wachspolituren (Lorenz & Co.) 360*. — Firnis- u. Lackchemie im Kriegsjahr 1915 (Fahrion) 777. — In Spiritus lösl. Kunstharze (Berend) 1201.

Leim u. Gelatine (Twele) 293*. — Reinigung u. Aufteilung von Leim u. Gelatine beliebiger Herkunft u. a. mit Hilfe des elektr. Stromes (Elektro-Osmose Akt.-Ges.) 361*. — Reinigung leim- bezw. gelatinegebender Körper (Elektro-Osmose Akt.-Ges.) 622*. — Kleben mittels Leimlösungen (Platt, Klebstoffabrik) 862*.

Photographie.

Gleichzeitiges Tonen u. Fixieren von photographischen Silberbildern (Spitzer etc.) 118*. — Photograph. Aufnahmematerial mit Farbzusatz, durch welchen eine Abschwächung der Lichtempfindlichkeit bewirkt wird (Sosna etc.) 209*. — Entwicklerfarbstoffe (Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation) 440*. — Herst. u. Verwendung photographischer Präparate (Eder etc.) 436. — Kontrastbildner für die Zwecke der Röntgenphotographie (Bauermeister) 1097*.

Druckform aus Eisen, Zink, Aluminium etc. für Ätzzwecke (Deutsche Mertensgesellschaft) 708*. — Durchsichtiges Lichtpausleinen (Ritschard etc.) 709*.

Harze, ätherische Öle u. Riechstoffe.*

Analyse von Harzmassen, welche den Inkas zum Einbalsamieren ihrer Toten gedient haben (Reutter) 80. 357. — Verf., zerkleinertes Pech lagerungs- u. versandfähig zu machen (Alexander) 359*. — Vulkanisationsbeschleuniger (Ditmar) 528. — Deutsches Rohharz (Stadler) 613. — Einheimische Balsamharzgewinnung u. ihre technische u. wirtschaftliche Verbesserung (Wislicenus) 613. — Flüss. schwed. Harz (Lorentz) 614. — Terpentinindustrie in den südlichen Staaten (Herty) 614. — Normen für Erzeugnisse der Asphaltindustrie (Marcusson) 704. 963. — Terpentinöl- u. Harzgewinnung in Polen (Schelenz) 704. — Springhartes, hellfarbiges Cumaronharz (Meyer) 707*. — Cumaronharz in der Lackfabrikation (Krumbhaar) 777. —

*) Siehe auch: Organische Chemie.

Streifen aus Asphaltpulver (Múgica) 782*. — Industrie der Naval Stores (Schorger) 1085. — Gewinnung des Saftes, bezw. Harzes aus Baumstümpfen (Oehm) 1098*. — Chemie des Kautschuks u. der Guttapercha (Sackheim) 1201.

Kautschuk.*)

Kautschukchemie 1915 (Hübener) 205. — Darst. von mit organ. Farbstoffen gefärbtem vulkanisiertem Kautschuk (Ostromysslenski) 357. — Vergleich des brasilianischen u. des Plantagenverf. zur Bereitung von Parakautschuks (Whitby) 357. — Teilweise Ausscheidung des in vulkanisierten Kautschukabfällen enthaltenen gebundenen Schwefels (Esch) 441*. — Gasdurchlässigkeit von gummierten Ballonstoffen (Frenzel) 614. — Arbeiten über Kautschuk u. Guttapercha (Hillen) 615. — Vulkanisationsbeschleuniger (Gottlob) 1085. — Vulkanisationsverss. mit Plantagenparakautschuk. Ursache der Variabilität (Eaton etc.) 1087.

Faserstoffe.

Bleichprozeß (Peckham) 205. — Textilindustrie der Welt zur Zeit des Kriegsausbruches (Gschwender) 38. — Gewinnung von reiner Brennesselfaser (Herzfeld) 38. — Gemusterte Gewebe mit stellenweisen Rauheffekten (Zeidler) 438*. — Chem. Reinigung von Textilstoffen (Schall) 615. — Halbgebleichte, zum Rauhen bestimmte Gewebe (Freiberger) 615. 1088. — Anwendung von Formaldehyd in der Textilindustrie (Hornstein) 854. — Fixieren von Eisenbeizen auf Gespinstfasern u. Erzeugnissen daraus (Schmid) 1092*.

Erzeugung einer neuartigen, wollähnlichen Beschaffenheit von Baumwollgeweben (Heberlein & Co.) 38*. — Veränderungen von Gespinstfasern mit Alkalien u. Säuren u. deren Folgen für die Textilindustrie (Seel etc.) 528. — Bindfadenersatz aus Baumwollabfallgarn (Mech. Bindfadenfabrik Rudolf Neunhoeffer) 780*.

Lichtbrechung tier. Wollen u. Haare (Herzog) 529. — Carbonisieren von Schafwolle (Teller) 781*.

Wrkg. von Metallsalzen auf Wolle u. Seide in Ggw. von Nitriten u. einer Säure (Lodge etc.) 286. — Zinnersatz in der Seidenbeschwerung (Heermann) 704. — Erschwerung der Seide mit Stannichlorid als chem. Rk. (Fichter etc.) 963. — Erzeugung erhöhten Glanzes auf Naturseide im Strang u. in Geweben (Reidemeister) 1092*. — Beschweren von Seide (Gebr. Schmid) 1204*.

Verf., um zwischen zwei Elektrodenplatten befindliches Papier mit Hilfe der Elektrolyse zu bedrucken (Baumann) 290*. — Teilweiser Ersatz von schwefelsaurer Tonerde durch Natriumbisulfat beim Leimen von Papier (Haas) 529. — Gleichzeitige Gewinnung technischer Magnesia u. eines Füllmittels für die Papierfabrikation (Harburger Chemische Werke Schön & Co.) 862*. — Der Papiermühlenchemiker in der Kriegszeit (Briggs) 1088.

Künstliche Massen.

Prägefolie (Moctall-G. m. b. H.) 246*. — Verfestigung von Emulsionsmassen aus Mineral-, Teer- u. anderen Ölen, Kohlenwasserstoffen, Asphalt, Wachs, Harz u. dgl. (Chemische Fabriken Kurt Albert etc.) 1093*. — Künstliche plast. Massen (Jacobi-Siesmayer) 1201.

Celluloid.

Celluloidartige Massen aus nitrierten Cellulosen (Du Pont de Nemours Powder Co.) 246*.

Künstliche Seide etc.

Cellulosegebilde aus Viscose (Steimmig) 43*. — Fäden, die den geknüpften Hanf ersetzen (Fibern Manufaktur-Akt.-Ges.) 38*.

Holz.

Bleichen von Holz (Frank-Philipson) 118.* — Nutzbarmachung von Holzabfällen (Little) 164. — Kaligewinnung aus Holzschliff (Zoller) 165. — Erzielung einer wasserfesten Verleimung von Holzgegenständen (Grünewald) 361*. — Steinholz aus Magnesia u. Magnesiumsalz (Wallin) 362*. — Probe alten russischen Eichenholzes (Richards) 435. — Verwertung von Xanthorrhoea etc. in Westaustralien (Rowley) 529. 963. — Holzpülpe (Smith) 529. — Konservierung von Holz (Grubenholzimprägnierung) 623*. — Verwendung ammoniakalischer Salzlsgg. zur Holzkonservierung (Moll) 1088. — Holzstoff für Wand- u. Bodenbelag, sowie Geräte (Braun) 1092*. — Konservieren u. Wasserdichtmachen von Holz (Schröder) 1098.* — Verschwenderische Ausnutzung von Fichtenholz (Teeple) 1201.

Brenn- und Leuchtstoffe.

Trocknen feuchter Brennstoffe unter Zusetzung von gebranntem Kalk (Schimansky) 113*. — Sparsamkeit mit Brennstoffen (Bone) 286; (Wilkie) 963. — Verarbeitung der Rückstände der Torffasergewinnung auf Brennstoffbrikette (Ubbelohde) 705*. — Brennstoffersparnis (Armstrong) 1201.

Behandlung von Braunkohle aller Art (Schröder) 1204*. — Verdichtung u. Entwässerung der Kokskohle mit dem Verkokungsprozeß (Pohl) 113*. — Bessere Ausnutzung der Kohle (Monaco) 165. — Haldenverf. etc. zur künstlichen Inkohlung von Torf u. Braunkohle (Heine) 244*. — Kohlengasrückstände u. ihre Verwertung (Wagner) 615. — Kohlenstoffsteine u. Kohlenstoffsteinmassen durch Einlagerung von Kohlenstoff (Chemische Fabriken Kurt Albert etc.) 965*. — Konstitution von Kohle (Jones etc.) 1088. — Verschwendung im Kohlenbergbau (Louis) 1089. — Ergiebigkeit der Kohlenextraktion mit Benzol (Fischer etc.) 1089. — Kohlenextraktion mit flüss. schwefliger Säure (Fischer etc.) 1089. — Überführung der Steinkohle in lösl. Stoffe durch Ozon (Fischer) 1090. — Schieferölindustrie (Steuart) 1091. — Einfluß von Eisenpyriten auf die Oxydation der Kohle (Drakeley) 1201. — Seltene Gase schlagender Wetter (Moureu etc.) 1202.

Flüssighalten von Naphthalin in Mischungen mit Mineralölen bei gewöhnlicher Temp. (Cosmo etc.) 43*. — Darst. von Gasolin aus KW-stoffölen von hohem Siedep. (Davies) 286. — Feuersichere Lagerung von Benzin (Ohnesorge) 615. — Gewinnung niedrigsiedender Anteile am Erdöl durch Zersetzungsdest. (Kissling) 615. — Entladung durch Ströme in engen Röhren elektr. erregten Benzins in geerdeten Auffanggefäßen (Holde) 615. — Wiedergewinnung von $AlCl_3$ aus ölhaltigen Rückständen (Gulf Refining Company) 706*. — Mineralölanalyse u. Mineralölindustrie 1915 (Singer) 777. — Chem. Aufbau der Naturasphalte (Marcusson) 777. — Erdölindustrie 1914 u. 1915 (Kissling) 854. — Einw. von Aluminiumchlorid auf Petroleum (Pictet etc.) 1202.

Kondensation von Gasolin aus Erdgas (Burrell etc.) 854.

Verdampfung des Naphthalins in trockenem u. feuchtem Kohlengas (Thomas) 358.

Dest. von Teer u. ähnlichen Stoffen (Leinveber) 246*. — Mammutzusatz Enverbin (Heuß) 287. — Vorrichtung zur Dest. von Petroleum-, Teerölen u. dgl. unter hohem Vakuum (Porges etc.) 708*. — Aufarbeitung des Braunkohlengeneratorteeres (Fischer etc.) 963. — Teerdestillationsanlage etc. (Ludwig) 1091. — Gewinnung von Teer aus Heizgas (Purves) 1091. — Einfluß des Krieges auf die Teerdestillationsindustrie (Coleman) 1202.

Gewinnung der Benzolkohlenwasserstoffe aus Steinkohlengas u. a. (Dollinger) 964. — Ist Benzol elektrisch erregbar? (Richter) 964.

Platin u. Leuchtgas (Mylius etc.) 436. — Verwendung der Gichtgase (Zimmermann) 436. — Betrieb u. Größenberechnung von Reinigeranlagen zur Entfernung des H_2S aus dem Steinkohlengase (Anderson) 1091. — Verbesserung bei der Gewinnung von Nebenprodukten im Koksofenbetriebe (Lishman) 1202.

Schutz gegen Acetylenangriff (Ostwald) 437.

Platinersatz in der Lampenindustrie 80. — Industrie der seltenen Erden in England während des Krieges (Johnstone) 1091. — Entwicklung der Gasbeleuchtung (Gröger) 1203. — Geschichte der Sicherheitslampe (Hardwick etc.) 1203.

Rauch-, Staub- u. Dampfniederschläge (Cottrell) 80. — Heizungsproblem nach dem Kriege (Schäfer) 1203.

Sprengstoffe, Zündwaren, Explosionen.

Zündverfahren für Sprengladungen (Baldus etc.) 210*. — Feuerwerkskörper (Braun) 442*. — Herstellung von rauch- u. geruchlosen, spektralreinen Blitzlichtpulvern von hoher Abbrennungsgeschwindigkeit (Wedekind etc.) 624*. — Zus. u. Anw. des griechischen Feuers (Zenghelis) 704. — Sprengstoff in Kugelform (Hoynes) 782*. — Sprengstoffe (Dinamite Nobel-Società Anonima) 965*. — Der Initialimpuls. Studie über moderne Sprengkapseln (Förg) 1203. — Sprengen mit flüss. Luft (Günther) 1203.

Leder und Gerberei.

Ersatzmittel für Leder (Nielsen) 205*. — Schwellen gelatinöser Gewebe (Procter etc.) 287. 965. — Rk. des Kalkes beim Enthaaren von Häuten (Wood etc.) 358. — Erzeugung von ledersetzenden Stoffen (Mészáros) 529*. — Lederbitumen (Reiner) 625*. 710*. — Gerbereichemie (Fahrion) 704. — Mikro- u. Ultrastrukturen der Haut- u. Lederfaser (Moeller) 855. — Neuzeitliche Anschau-

ungen auf dem Gebiete der Gerberei (Pooth) 857. — Färben von Leder etc. (Fresenius etc.) 857*. — Gerbereichemie 1913—1915 (Lauffmann) 857. — Für Treibriemen geeigneter Lederersatz (Rolfs) 1092*.

Gerberisch wichtige Eigenschaften der pflanzlichen Gerbstoffe (Lauffmann) 437. — Gerbstoffkolloide, ihre Zus. u. Wrkg. auf kolloidchem. Grundlage (Moeller) 704. — Ablaugen der Cellulosefabriken u. ihre Verarbeitung zu Gerbextrakten (Kubelka) 1091.

Verschiedenes.

Analyse einer römischen Pomade (Reutter) 165. — Bernsteine der Pfahlbauten (Reutter) 165. — Kork (Grünzweig & Hartmann) 166*. — Prüfung einer prähistorischen Paste (Cotte etc.) 358. — Vernichtung von Wertpapieren (Schwalbe) 534*. — Bindemittel für Teerschotterdecken (Studer) 625*. — Kupfer u. Holzteer enthaltendes Imprägnierungsmittel für Fischnetze etc. (Bull) 705*. — Herst. von Korkformstücken aus Korkklein unter Verwendung von Hitze (Rheinhold & Co., Vereinigte Norddeutsche und Dessauer Kieselgur-Gesellschaft) 708*. — Straßenbelag aus Ton u. Bitumen, der auch ohne Unterbettung verwendbar ist (Reiner) 710*. — Mittel für Teerschotterdecken (Studer) 862*. — Auftragen von Leuchtmassen auf Zifferblätter (Jeanneret) 1096*. — Straßenbelag aus Beton u. Bitumen (Reiner) 1204*.

Patente.

38. 80. 113. 165. 205. 244. 287. 358. 437. 529. 616. 705. 779. 857. 965. 1091. 1203.

Bibliographie.

210. 294. 442. 625. 966.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol (*nur für Äthylalkohol*).
a. unsymmetrisch.
absol. absolut.
Ä. oder Ae. Äther (*nur für Äthyläther*).
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
At.-Gew. Atomgewicht.
AZ. Acetylzahl.
Best. Bestimmung.
B. Bildung.
Bzl. Benzol.
Bzn. Benzin.
bzgl. bezüglich.
bezw. beziehungsweise.
ca. zirka.
Chlf. Chloroform.
D. Dichte (Spez. Gewicht).
$D.^{16}$ Spez. Gew. bei 16°.
$D.^{20}_4$ Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
D.D. Dichten.
DD. Dampfdichte.
DE. Dielektrizitätskonstante.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
EMK. Elektromotorische Kraft.
Entw. Entwickelung.
EZ. Esterzahl.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
fl. flüssig.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heiß.
Herst. Herstellung.
k. kalt.
K. elektr. Dissoz.-Konst.
Kp. Siedepunkt.
$Kp._{760}$ Siedepunkt bei 760 mm Druck.
KW-stoff Kohlenwasserstoff.
konz. konzentriert.
korr. korrigiert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mol.-Gew. Molekulargewicht.
Mol.-Refr. Molekularrefraktion.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
n. normal; dagegen bedeutet:
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
opt.-akt. optisch-aktiv.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent.
‰ Promille.
%ig. prozentig.
‰ig. promillig.
Prod. Produkt.
rac. racemisch.
Rk. Reaktion.
S. Säure.
s. symmetrisch.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
SZ. Säurezahl.
Stde. Stunde.
Stdn. Stunden.
Temp. Temperatur.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unter d. Mikroskop
V. Vorkommen.
v. benachbart.
Verb. Verbindung.
verd. verdünnt.
Verf. Verfahren.
Vf. Verfasser.
Vers. Versuch.
VZ. Verseifungszahl.
W. Wasser.
w. warm.
Wrkg. Wirkung.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

Durch Verdoppelung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B. Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge, SS. Säuren, Vff. (die) Verfasser.

In den Schlußzitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet: (z. B. 24/8.). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

Nr. 26.
S. 1099—1204.

Chemisches Zentralblatt.

1916. Bd. 2.
27. Dezember.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Prof. Dr. A. Hesse.
Stellvertr. Redakteur: Dr. E. Förster.
Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter: Dr. E. Alefeld in Leipzig. — Dr. P. Alexander in Charlottenburg. — Dr. I. Bloch in Tirschenreuth i. Bayern. — Dr. P. Borinski in Berlin. — Dr. G. Bugge in Leipzig. — Dr. H. Busch in Frankfurt a. M. — Prof. Dr. A. Byk in Charlottenburg. — Dr. F. Düsterbehn in Heidelberg. — Prof. Dr. F. Etzold in Leipzig. — Dr. W. M. Fischer in Riga. — Dr. A. Franz in Berlin. — Dr. E. Fröhlich in Riga. — Dr. C. Grimme in Hamburg. — Dr. E. Groschuff in Berlin. — Dr. M. Guggenheim in Grenzach (i. Baden). — Dr. J. Helle in New York. — Dr. K. Henle in Rudolstadt. — Dr. F. Höhn in Berlin. — Dr. F. Hönigsberger in Berlin. — Dr. H. Jost in Berlin. — Dr. Elise Jung in Adlershof b. Berlin. — Dr. M. Kempe in Berlin-Wilmersdorf. — Reg.-Rat Dr. Mai in Berlin. — Prof. Dr. J. Meyer in Breslau. — Dr. M. Pflücke in Nowawes bei Potsdam. — Prof. Dr. Th. Posner in Greifswald. — Dr. B. Prager in Berlin. — Dr. O. Riesser in Frankfurt a. M. — Dr. P. Rona in Berlin. — Dr. Roth in Coethen. — Dr. J. Rühle in Stettin. — Dr. P. Schmidt in Charlottenburg. — Dr. H. Schönfeld in Berlin-Wilmersdorf. — Prof. Dr. L. Spiegel in Charlottenburg. — Dr. H. Steinhorst in Aussig. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. H. Volland in Schierstein a. Rh. — Prof. Dr. J. von Zawidzki in Dublany.

Kommissionsverlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

87. Jahrgang (5. Folge. 20. Jahrgang) 1916. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 40 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Lambris, Präzisionsverf. zur Herst. genau dimensionierter Glasrohre usw. 1099.
Pulverisiermühle 1099.
Walpole (G. S.), „Platten"-Formen von Ultrafiltrationsapp. 1099.
Daniels (F.), Adiabatisches Calorimeter 1099.
Clapp (F. C.), Eine nicht spritzende Waschflasche 1100.
Ludwig (F.), Bau und Betrieb von Filterpressen 1100.
Ernst (A.), Wasserfiltration 1100.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Lippmann (E. O. von), Zeitalter der Alchemisten J. I. und I. Hollandus 1100.
Silbermann (T.), Gesetz der Periodizität der Elemente und das natürliche periodische System 1100.
Thompson (F. C.), Eigenschaften fester Lsgg. von Metallen und von Verbb. von Metallen miteinander 1100.
Le Bas (G.), Wrkg. ungesättigter Bindungen auf das Molekularvolumen organischer Verbb. 1100.
Hildebrand (J. H.), Löslichkeit 1101.
Bingham (E. C.), Plastisches Fließen 1102.
Königsberger (J.), Umladung von Kanalstrahlen 1102.
Brown (W.), Herst. von Kollodiumhäuten von unterschiedlicher Durchlässigkeit 1102.
Bradford (S. C.), Adsorptionsschichtung in Gelen 1102.
Rosa (E. B.) u. Vinal (G. W.), Volumeffekt beim Silbervoltameter 1102.

Adams (E. Q.), Beziehungen zwischen den Konstanten zweibas. SS. und amphoterer Elektrolyte 1103.
Scherrer (P.), Das ideale Gas als bedingt periodisches System im Sinne der Quantentheorie 1103.
Blackman (P.), Dampfdichtebest. 1103.
Voigt (W.), Merkwürdige Polarisationserscheinungen, die an anisotropen Flüss. beobachtet sind 1104.
Debye (P.), Feinstruktur wasserstoffähnlicher Spektren 1104.
Debye (P) u. Scherrer (P.), Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht 1105.
Swinne (R.), Ursprung der γ-Strahlenspektren und Röntgenstrahlenserien 1105.

Organische Chemie.

Kendall (J.), Spezifische Leitfähigkeit von reinem Wasser, das sich im Gleichgewicht mit dem CO_2 der Atmosphäre befindet 1105.
Oliveri-Mandalà (E.), Katalyse der Stickstoffwasserstoffsäure 1105.
Balarew (D.), Hydratisierungsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure 1106. — Molekulargewicht der Ortho-, bezw. Pyrophosphorsäure 1106. — Acidimetr. Best. von Orthophosphorsäure 1107. — Entwässerung des Dinatriumphosphats 1107. — Farbe des $Mg_2P_2O_7$, erhalten durch die Calcinierung von $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 1107.
Trautz (M.), Phosphorzerfall und Knallgaskette im Lichte der neuen Theorie der Gasrkk. und eine Deutung der genäherten Additivität von C_v—$^3/_2$ R bei Gasen 1108.
Trautz (M.) u. Hinck (C. F.), Zerfallsgleichgewicht $2NO + Cl_2 = 2NOCl$ 1108.
Trautz (M.) u. Wachenheim (L.), Zerfallsgleichgewicht von Nitrosylchlorid $2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$ 1109.
Powis (F.), Koagulation des kolloiden Arsentrisulfids durch Elektrolyte und Potentialdifferenz an der Oberfläche der Teilchen 1109.
Sommerfeld (A.), Theorie des Zeemaneffekts der Wasserstofflinien mit einem Anhang über den Starkeffekt 1109.
Ruff (O.) u. Jellinek (E.), Arbeiten im Gebiet hoher Tempp. Al und Kohlenstoff 1110.
Sone (T.) u. Ishiwara (T.), Magnetisches Chromoxyd 1110.
Milbauer (J.), Wirkung des Sauerstoffs auf Metalloxyde bei erhöhtem Drucke und erhöhter Temp. 1110.
Derby (I. H.) u. Yngve (V.), Dissoziationsspannungen gewisser Chloridhydrate und die Dampfdrucke ihrer gesättigten Lsgg. 1111.
Hedvall (I. A.), Best. der Dissoziationstempp. mit Hilfe von Abkühlungs- und Erhitzungskurven 1111. — Bldg. von Kobaltaluminat, Kobaltorthostannat und Rinmans Grün 1112.
Czochralski (J.), Metallographie des Zinns und die Theorie der Formänderung bildsamer Metalle 1113.
Burgess (G. K.) u. Waltenberg (R. G.), Verflüchtigung des Platins 1113.

Organische Chemie.

Prideaux (E. B. R.), Äthylendibromid 1113.
Coblentz (W. W.) u. Emerson (W. B.), Energieverteilung im sichtbaren Spektrum einer Acetylenflamme 1113.
Willcox (M.) u. Brunel (R. F.), Umkehrbarer Ersatz von Alkoholen in Aldehydalkoholaten 1114.
Mylius (W.), Abkömmlinge des γ- und β-Mercaptopropylamins 1115.
Addy (C. W.) u. Macbeth (A. K.), Trimethyl- und Triäthylsulfoniumnitrit 1117. — Rk. der Alkylnitrite mit Pyridin und Chinolin 1164.
Scurti (F.) u. Tommasi (G.), Suberogensäuren 1117.
Tiberg (Å), Äthylenthioglykolsäure und ihre Oxydationsprodd. 1117. — Komplexe Verbb. der Äthylenthioglykolsäure 1118.
Dakin (H. D.), Umsetzung von Oxy- und Aminosäuren mit Nitrophenylhydrazin. Bildung von Glyoxalabkömmlingen 1119. — Oxydation von Aminosäuren zu Cyaniden 1142.
Qua (N. C.) u. Mc Laren (D.), Einw. von alkoh. Kalilauge auf Oxalsäureester 1120.
Pfeiffer (P.) u. Würgler (J.), Beeinflussung der Löslichkeit von Aminosäuren durch Neutralsalze 1120.
Euler (H.), Löslichkeit der Aminobenzoesäuren in Salzlösungen 1121.
Dernby (K. G.), Kinetik einer enzymatischen Hydrolyse des Glycylglykokolls 1121.
Pellet (H.), Vollständige Zerstörung der Pentosen im Verlaufe der alkoh. Gärung 1122.
Hudson (C. S.) u. Sayre (R.), Optische Drehungskräfte einiger acetylierter Derivv. der Maltose, Cellose und Lactose 1123.
Heiduschka (A.) u. Zirkel (H.), Einw. von Formaldehyd auf Lactose, Maltose und Saccharose 1123.
Sherman (H. C.) u. Punnet (P. W.), Prodd., die bei der Einw. gewisser Amylasen auf lösliche Stärke gebildet werden. Bldg. von Glucose 1124.
Sherman (H. C.) u. Baker (J. C.), Verwendung von Stärke als Substrat für die Enzymwirkung 1124.
Johnson (T. B.) u. Hemingway (E. H.), Verwendung von Tetrachlormethylmercaptan zur Herst. von Alkylisothiocyanaten 1125.
Ewins (A. J.), Isolierung von Methylguanidin nach der Silbermethode 1126.
Meldrum (R.), Benzol: sein Erstarrungs- und Schmelzpunkt 1126.
Noelting (E.) u. Kregczy (A.), Nitrierung des Diäthylbenzylamins 1127. — Einige sich von den Aminodiäthylbenzylaminen ableitende Farbstoffe 1127.
Lobry de Bruyn (A. F. H.), Nitrierung der drei Chloracetanilide mit Salpetersäure und der drei Chloraniline in schwefelsaurer Lsg. 1128.
Sircar (A. C.), Beziehung zwischen der chem. Konstitution und Farbe der Azoverbb. 1128.
Stieglitz (J.) u. Graham (A. T.), Zerfall symmetrischer Diarylhydrazine durch Wärme 1130.
Noelting (E.), Über die sich von der Aminophenylarsinsäure ableitenden Farbstoffe 1131.

Olivier (S. C. J.), Photochem. Zers. einiger Säurechloride 1131.
Finzi (C.), Bas. Eigenschaften der Sulfoxyde 1131.
Hunter (W. H.), Olson (A. O.) u. Daniels (E. A.), Katalyt. Zers. gewisser Phenolsilbersalze 1133.
Datta (R. L.) u. Fernandes (F. V.), Chlorieren mittels Königswasser. Chlorierung der Kohlenwasserstoffe 1133.
Datta (R. L.) u. Chatterjee (N. R.), Bldg. von Chlorpikrin und Tetrachlorchinon durch Einw. von Königswasser auf organ. Substanzen 1134.
Brady (O. L.) u. Dunn (F. P.), Isomerie der Oxime. Carbanilino- und Carbäthoxyderivv. der Oxime und der Mechanismus der Isomerisation bei den Oximen und ihren Derivv. 1134.
Busch (M.) u. Kunder (H.), Autoxydation von Benzalphenylhydrazon in A. 1138.
Mc Master (Le Roy) u. Magill (A. C.), Neutrale Ammoniumsalze einiger organ. Säuren und deren substituierte Derivv. 1140.
Bailey (J. R.) u. Mikeska (L. A.), Zweibasische Hydrazinosäuren 1142.
Sörensen (S. L. P.), Synthese der Aminosäuren. Allylhippursäure 1144.
Hammarsten (E.), α-Amino-γ, δ-dioxyvaleriansäure. γ-Oxyprolin 1144.
Puxeddu (E.) u. Scaffidi (L.), Polymere des Anesols und des Isosafrols 1146.
Puxeddu (E.) u. Marica (E.), Konstitution und die stereochem. Isomerien der Polymeren von Phenolen mit Propenylrest 1146.
Auwers (K. v.), Zur Kenntnis der aus Phenolen und Chlf. entstehenden hydroaromat. Ketone und ihrer Umwandlungen 1147.
Hargreaves (G. W.), Äth. Öl von Cinnamomum Oliveri 1149.
Cohn (G.), Künstliche Harzsäuren 1149.
Auwers (K. v.) u. Hilliger (E.), o- und p-Oxyhydrindon 1151.
Friedmann (W.), Einw. von Schwefel auf Kohlenwasserstoffe unter Druck 1152.
Seel (E.) u. Kelber (C.), Molekulargewicht des Aloins und seiner Oxydationsprodd. 1152.
Franck (H. H.), Richard Willstätters Unterss. auf dem Gebiete des Blatt- und Blutfarbstoffs 1153.
Willstätter (R.) u. Bolton (E. K.), Anthocian der rotblühenden Salviaarten 1153. — Anthocyan der Winteraster 1154.
Willstätter (R.) u. Burdick (C. L.), Zwei Anthocyane der Sommeraster 1155. — Farbstoff der Petunie 1158.
Willstätter (R.) u. Zollinger (R. H.), Farbstoffe der Kirsche und der Schlehe 1155. — Farbstoffe der Weintraube und der Heidelbeere 1156.
Willstätter (R.) u. Weil (F. J.), Anthocyan des violetten Stiefmütterchens 1156. — Mohnfarbstoffe 1159.
Fischer (Hans), Giftigkeit usw. der natürlichen Porphyrine. Abbau des Urinporphyrins zum Kotphorphyrin 1159. — Harn und Kot von Porphyrinpatienten 1160. — Lithofellinsäure 1161.
Dains (F. B.) u. Stephenson (A. E.), Rkk. d. Formamidine. Einige Thiazolderivate 1161.
Gabriel (S.), Thiazolbasen 1162.
Dhar (S.), Xanthonderivv. und Xanthonfarbstoffe 1163.
Kaufmann (A.), Rothlin (E.) u. Brunnschweiler (P.), Abbau der Chinaalkaloide 1164.
Heß (K.), Abbau des Scopolins 1166.

Physiologische Chemie.

Karrer (P.), Zusammenhang zwischen chem. Konstitution und Wirkung 1166.
Keegan (P. Q.), Pflanzenchemie 1166.
Artis (B.) u. Maxwell (H. L.), Barium in Tabak und anderen Pflanzen 1167.
Reeves (G.), Gewinnung der Pflanzenglobuline 1167.
Onodera (N.), Einflüsse verschiedener Substanzen (Elektrolyte, Nichtelektrolyte, Alkaloide usw.) auf die Urease der Sojabohne 1167. — Urease der Sojabohne und ihr „Coenzym" 1168.
Davis (W. A.), Verteilung der Maltase in Pflanzen. Funktion der Maltase beim Stärkeabbau und ihr Einfluß auf die amyloklastische Wirksamkeit von Pflanzenmaterialien 1168.
Daish (A. J.), Verteilung der Maltase in Pflanzen. Ggw. von Maltase in Laubblättern 1169. — Ggw. von Maltase in gekeimter Gerste 1169.
Harris (C. H.) u. Thrams (W. D.), Frucht von Vaccinium Corymbosum (Heidelbeere) 1170.
Barrat (J. O. W.), Thrombin und Calciumchlorid in Beziehung zur Gerinnung 1170.
Zunz (E.) u. Diakonow, Anaphylaxie durch Diglycylglycin 1170.
Momose (G.), Inosit des Gehirns und seine Darst. 1171. — Wrkg. der Einführung von Harnstoff, Natriumlactat und Natriumdicarbonat auf die Rk. des Blutes und die Zus. der Alveolarluft beim Menschen 1175.
Rosenheim (O.), Galaktoside des Gehirns. Konstitution von Phrenosin u. Kerasin 1171.
Burns (D.), Vorläufer des Kreatins im Muskel des Hühnchens 1172.
Cathcart (G. D.), Stickstoffverteilung in den Geweben und einige der Faktoren, die sie beeinflussen 1172.
Souza (D. H. de), Beständigkeit der Pankreaslipase 1172.
Homer (A.), Konzentration antitoxischer Sera 1172.
Walpole (G. S.), Kollodiummembranen zur Ultrafiltration und Druckdialyse 1173.
Glenny (A. T.) u. Walpole (G. S.), Nachw. und Konzentrierung von Antigen durch Ultrafiltration, Druckdialyse u. a. 1174.
Brown (W.), Kollodiumdialysatoren von abgestufter Permeabilität 1174.
Okada (S.), Optimale Rk. für Pepsin 1174. — Optimale Bedingungen für die eiweißspaltende Wirkung der Takadiastase 1174.
Young (W. J.), Bindung von Salvarsan und Neosalvarsan durch das Blut nach intravenöser Einführung 1175.
Umeda (N.), Einfluß von Fett und Kohlenhydrat auf die Ausscheidung endogener Purine im Harn von Hund und Mensch 1175.

— Einfluß der Kostart auf die Zurückhaltung von Eiweiß 1176.
Caldwell (W.) u. Clotworthy (H. R. S.), Schicksal des anorgan. Stickstoffs im Stoffwechsel des Hundes 1175.
Tsuji (K.), Einfluß von Kohlenhydrat und Fett auf den Eiweißstoffwechsel 1176.
Drummond (J. C.), Wachstum junger Hühner unter Laboratoriumsbedingungen 1176. — Wachstum von Ratten bei künstlichen Kostsätzen, die Lactose enthalten 1176.
Onslow (H.), Entw. der schwarzen Zeichnungen auf den Flügeln von Pieris Brassicae 1177.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Kobert (R.), Knollenblätterschwamm 1177.
Rühle (J.), Liebesgaben im Handel mit Nahrungs- und Genußmitteln 1177.
Roth (R.), Metallische Beimengungen in Nahrungsmitteln 1177.
Kriegsausschuß für Öle und Fette, Neue Ölquellen 1177.
Knapp (A. W.), Rosafärbung auf der Oberfläche von Fetten 1178.
Klostermann (M.) u. Scholta (K.), Verwendung von Mineralöl an Stelle von Bratfett 1178.
Baragiola (W. I.) u. Godet (C.), Alte Weine 1178.
Baragiola (W. I.), Säure der Obstweine 1178.
Baragiola (W. I.) u. Schuppli (O.), Gehalt an Weinsäure in unseren Traubenmosten und Jungweinen 1179.
Müller (E.), Verwendung von Kartoffelwalzmehl als Zusatz zur Säuglingsnahrung 1179.
Lehmann (K. B.), Gesundheitliche Bedeutung der Hydrinsäure 1179.

Medizinische Chemie.

Tsuji (K.), Ausscheidung von Kreatin bei Glucosurie 1179.
Lang (R. M.), Acidose und einige der Faktoren, die sie beeinflussen 1180.
Taylor (A. E.) u. Miller (C. W.), Bence-Jones-Proteinurie 1180.
Gwerder (J.) u. Benzler (J. H.), Albuminurie bei künstlichem Pneumothorax 1181.
Grandjean-Hirter (E.), Neurosen und Psychosen toxi-digestiven Ursprungs 1181.
Bamberger (J.), Behandlung der Meningitis epidemica 1181.
Sommer, Lokalbehandlung der Diphtherie mit Eucupin 1181.
Evers, Tuberkulosebehandlung 1181.
Greenwald (L.), Tetanie parathyreoidektomierter Hunde 1181.
Piotrowski (A.), Hydantoine als Hypnotica 1182.
Heinen (W.), Jodoformaceton, ein blutstillendes Antisepticum 1182.
Burkard (O.), Behandlung von Narben und deren Folgezuständen mit Cholinchlorid 1182.
Fischer (C. C.), Örtliche Anwendung des Asthmolysins 1182.
Schaefer, Biologie der Kleiderlaus 1182.
Seitz, Läusevertilgungsfrage 1182.
Flusser (E.), Behandlung der Skabies 1182.
Fischer (Hans), Porphyrinurie 1183.
Hoppe-Seyler (G.), Zur Kenntnis der indigobildenden Substanzen. Zers. der Indoxylschwefelsäure im Urin durch Bakterien und die Entstehung der sogenannten Indigurie 1183.

Pharmazeutische Chemie.

Merck (E.), Nichtoffizinelle Alkaloide 1183.
Grossmann (H.), Chemisch-pharmazeutische Industrie des feindlichen Auslandes während des Krieges 1183.
Taege (K.), Chem. Reaktionsgeschwindigkeit und die Aufbewahrung von Arzneimitteln in „Trockenampullen“ 1183.

Agrikulturchemie.

Briggs (L. J.), Jensen (C. A.) u. Mc Lane (J. W.), Blattflecken von Citrusbäumen u. Bodenbeschaffenheit 1184.
Tschirch (A.), Kriegsbotanik 1184.
Vinassa (G.), Das sog. Tetraphosphat 1184.
Harrington (G. T.), Landwirtschaftlicher Wert undurchlässiger Samen 1184.

Mineralogische und geologische Chemie.

Koechlin (R.), Mineralien von Kiirunavaara 1185. — Skolezit aus dem Floitental 1185.
Becke (F.), Körperliche Mangandendriten im Trachyt von Spitzberg bei Tepl 1185.
Leitmeier (H.), Dolomitfrage 1185.
Viola (C.), Kalkspatkrystalle von Andreasberg im Harz 1185.
Müller (F. P.), Mineralien aus den Manganerzlagerstätten des Oberhalbstein 1185.
Waites (T. P.), Seltene Mineralien in Madagaskar 1186.
Bauer (M.), Mineralogie von Columbien 1186.
Lacroix (A.), Riebeckitführende Syenite von Alter Petroso 1187. — Zus. der vulkan. Gesteine im äußersten Norden von Madagaskar etc. 1188.
Vorkommen von Pyritklumpen mit Kohlekern 1187.
Beutell (A.), Zur Genese von Speiskobalt und Chloanthit auf Erzgängen 1187.
Comucci (P.), Das sogenannte Thulit- und Pyroskleritgestein von Campo a Peri 1188.

Analytische Chemie.

Winkler (L. W.), Best. von H_2S im Wasser 1189. — Best. der Jodbromzahl 1192.
Bogert (M. T.) u. Scatchard (G.), Über Chinazoline. Indicator für Acidimetrie und Alkalimetrie u. a. 1189.
Drummond (J. C.), Volumetr. Best. des Gesamtschwefels 1190.
Cahen (E.) u. Hurtley (W. H.), Best. von Calcium 1190.
Brandt (L.), Titerstellung mit Eisenoxyd als Grundlage der maßanalyt. Eisenbest. in salzsaurer Lösung 1190.
Thornton jr. (W. M.), Trennung des Thoriums von Eisen mittels des Ammoniumsalzes des Nitrosophenylhydroxylamins („Cupferrons“) 1190.
Hartman (M. L.), Analyse von Wolfram 1191. — Reduktionsprobe auf Wolfram 1191.
Moir (J.), Analyse von Niobium-Titanmineralien mit einigen neuen Rkk. auf Niobium, Tantal und Titan 1191. — Nachweis von Molybdän 1192.

Rosenheim (M. C.), Farbreaktion auf „Oxycholesterin“ 1192.
Knapman (F. G. W.) u. Randall (E. L.), Best. von Ferro- und Ferricyaniden in Ggw. von Cyaniden und Thiocyanaten 1192.
Homberger (A. W.) u. Munch (J. C.), Best. von Morphin in den verschiedenen Organen der Katzen und Kaninchen 1193.
Plimmer (R. H. A.), Analyse der Eiweißkörper. Best. von Arginin durch Zers. mit Alkali 1193.
Wilson (E. G.) u. Atkins (W. R. G), Best. reduzierender Zucker mit Kendalls Lsg. u. Berechnung einer Tafel zur Anzeige des Reduktionsvermögens von Lävulose 1193.
Serkowski (S.), Peptonprobe in d. Milch 1194.
Brodrick-Pittard (N. A.), Fettbest. im Käse 1194.
Baragiola (W. I.), Beurteilung des Wermutweines 1194.
Boit (E.), Methylengrünrk. d. Harnes 1195.
Krieger (A.), Prüfung von Terpentinöl auf Reinheit 1195.
Boughton (E. W.), Best. der flüchtigen Verdünnungsmittel in Ölfirnis 1196.
Riegel (W.), Über Ruhr u. Verf. zur Schnellfärbung von Ruhramöben zu diagnost. Zwecken 1196.
Tsakalotos (D. E.) u. Horsch (S.), Erstarren des geschmolzenen oder gelösten Aspirins in konz. Ringen 1196.
Zucker, Untersuchungsmeth. im Felde 1197.

Technische Chemie.

Lederer (A.), Fäulnisfähigkeit verunreinigter mit Kolloiden beladener Wässer 1197.
Waggaman (W. H.), Erzeugung von Schwefelsäure u. ein neues techn. Verfahren 1197.
Petersen (H.), Technische Entwicklung der Schwefelsäurefabrikation 1197.
Seligman (R.) u. Williams (P.), Anlassen von Aluminium 1198.
Sadtler (S. S.), Kitte und Zemente 1198.
Burgess (G. K.) u. Merica (P. D.), Ausländische Vorschriften für Eisenbahnmaterialien: Schienen etc. 1198.
Kern (E. F.) u. Merris (M. H.), Rösten von Kupfer-Nickelsteinen 1198.
Förg (R.), Über Lagermetalle 1198. — Initialimpuls 1203.
Whittaker (C. M.), Britische Teerfarbenindustrie u. ihre Schwierigk. z. Kriegszeit 1200.
Zänker (W.), Schwefel beim Färben mit Schwefelfarbstoffen 1200.
Berend (L.), In Spiritus lösl. Kunstharze 1201.
Sackheim (M.), Chemie des Kautschuks und der Guttapercha 1201.
Jacobi-Siesmayer (E.), Künstliche plastische Massen 1201.
Teeple (J. E.), Verschwenderische Ausnutzung von Fichtenholz 1201.
Armstrong (H. E.), Sparsamkeit mit Brennstoffen 1201.
Drakeley (T. J.), Einfluß von Eisenpyriten auf die Oxydation der Kohle 1201.
Moureu (C.) u. Lepape (A.), Seltene Gase der schlagenden Wetter 1202.
Pictet (A.) u. Lerczynska (I.), Einw. von Aluminiumchlorid auf Petroleum 1202.
Coleman (W. H.), Einfluß des europäischen Krieges auf d. Teerdestillationsindustrie 1202.
Lishman (G. P.), Verbess. bei d. Gewinnung v. Nebenprodd. im Koksofenbetriebe 1202.
Hardwick (F. W.) u. O'Shea (L. T.), Geschichte der Sicherheitslampe 1203.
Lage der italienischen Gasindustrie während des Krieges 1203.
Gröger (A.), Entw. d. Gasbeleuchtung 1203.
Günther (H.), Sprengen mit flüss. Luft 1203.
Schäfer (F.), Heizungsproblem nach dem Kriege 1203.

Patente.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Schwarze Färbungen auf Wolle 1203*.
Gebr. Schmidt, Beschweren von Seide 1204*.
Stolle & Kopke, Chemische Fabrik, Echte Färbungen und Drucke 1204*.
Schröder (P.), Behandl. v. Braunkohle 1204*.
Reiner (W.), Straßenbelag aus Ton und Bitumen 1204*.
Müller (Eugen) u. Eichert (E.), Magnesiazement 1204*.

Namenregister.

adams, E. Q. 1103.
addy, C. W. 1164. 1117.
armstrong, H. E. 1201.
artis, B. 1167.
atkins, W. R. G. 1193.
auwers, K. v. 1147. 1151.
bailey, J. R. 1142.
baker, J. C. 1124.
balarew, D. 1106. 1107.
bamberger, J. 1181.
baragiola, W. I. 1178. 1179. 1194.
barratt, J. O. W. 1171.
bauer, M. 1186.
becke, F. 1185.
benzler, J. H. 1181.
berend, L. 1201.
beutell, A. 1187.
bingham, E. C. 1102.
Blackman, P. 1103. 1104.
Bogert, M. T. 1189.
Boit, E. 1195.
Bolton, E. K. 1153. 1154.
Boughton, E. W. 1196.
Bradford, S. C. 1102.
Brady, O. L. 1134.
Brandt, L. 1190.
Briggs, L. J. 1184.
Brodrick-Pittard, N. A. 1194.
Brown, P. 1175.
Brown, W. 1102.
Brunel, R. F. 1114.
Brunnschweiler, P. 1164.
Bruyn, A. F. H. L. de 1128.
Burdick, C. L. 1155. 1158.
Burgess, G. K. 1113. 1198.
Burkard, O. 1182.
Burns, D. 1172.
Busch, M. 1138.
Cahen, E. 1190.
Caldwell, W. 1176.
Cathcart, G. D. 1172.
Chatterjee, N. R. 1134.
Clapp, F. C. 1100.
Clothworthy, H. R. S. 1175.
Coblentz, W. W. 1113.
Cohn, G. 1149.
Coleman, W. H. 1202.
Comucci, P. 1188.
Czochralski, J. 1113.
Dains, F. B. 1161.
Daish, A. J. 1168.
Dakin, H. D. 1119. 1142.
Daniels, F. 1099. 1133.
Datta, R. L. 1133. 1134.
Davis, W. A. 1168.
Debye, P. 1104. 1105.
Derby, I. H. 1111.
Dernby, K. G. 1121.
Dhar, S. 1163.
Diakonoff 1170.
Drakeley, T. J. 1201.
Drummond, J. C. 1176. 1190.
Dunn, F. P. 1134.
Eichert, E. 1204.
Emerson, W. B. 1113.
Ernst, A. 1100.
Euler, H. 1121.
Evers 1181.
Ewins, A. J. 1126.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 1203.
Fernandes, F. V. 1133.
Finzi, C. 1131.

Fischer, C. C. 1182.
Fischer, Hans 1159. 1160. 1161. 1183.
Flusser, E. 1182.
Förg, R. 1198. 1203.
Franck, H. H. 1153.
Friedmann, W. 1152.
Gabriel, S. 1162.
Glenny, A. T. 1173.
Godet, C. 1178.
Graham, H. T. 1130.
Grandjean-Hirter, E. 1181.
Greenwald, I. 1181.
Grossmann, H. 1183.
Gröger, A. 1203.
Günther, H. 1203.
Gwerder, J. 1181.
Hammarsten, E. 1144.
Hardwick, F. W. 1203.
Hargreaves G. W. 1149.
Harrington, G. T. 1184.
Harris, C. H. 1170.
Hartman, M. L. 1191.
Hedvall, J. A. 1111. 1112.
Heiduschka, A. 1123.
Heinen, W. 1182.
Hemingway, E. H. 1125.
Heß, K. 1166.
Hildebrand, J. H. 1101.
Hilliger, E. 1151.
Hinck, C. F. 1108.
Homberger, A. W. 1193.
Homer, A. 1172.
Hoppe-Seyler, G. 1183.
Horsch, S. 1196.
Hudson, C. S. 1123.
Hunter, W. H. 1133.
Hurtley, W. H. 1190.
Ishiwara, T. 1110.
Jacobi-Siesmayer, E. 1201.
Jellinek, E. 1110.
Jensen, C. A. 1184.
Johnson, T. B. 1125.
Karrer, P. 1166.
Kaufmann, A. 1164.
Keegan, P. Q. 1166.
Kelber, C. 1152.
Kendall, J. 1105.
Kern, E. F. 1198.
Klostermann, M. 1178.
Knapman, F. G. W. 1192.
Knapp, A. W. 1178.
Kobert, R. 1177.
Koechlin, R. 1185.
Königsberger, J. 1102.
Kregczy, A. 1127.
Krieger, A. 1195.
Kunder, H. 1138.
Lacroix, A. 1187. 1188.
Lambris 1099.
Lang, R. M. 1180.
Le Bas, G. 1100.
Lederer, A. 1197.
Lehmann, K. B. 1179.
Leitmeier, H. 1185.
Lepape, A. 1202.
Lercynska, I. 1202.
Lippmann, E. O. von 1100.
Lishman, G. P. 1202.
Ludwig, F. 1100.
Macbeth, A. K. 1117. 1164.
Magill, A. C. 1140.
Marica, E. 1146.
Maxwell, H. L. 1167.
Mc Lane, J. W. 1184.
Mc Laren, D. 1120.
Mc Master, L. B. 1140.
Meldrum, R. 1126.
Merck, E. 1183.
Merica, P. D. 1198.
Merris, M. H. 1198.
Mikeska, L. A. 1142.
Milbauer, J. 1110.
Miller, C. W. 1180.
Moir, J. 1191. 1192.
Momose, G. 1171. 1175.
Moureu, C. 1202.
Munch, J. C. 1193.
Müller, E. 1179. 1204.
Müller, F. P. 1185.
Mylius, W. 1115.
Noelting, E. 1127. 1131.
Okada, S. 1175.
Oliveri-Mandalà, E. 1105.
Olivier, S. C. J. 1131.
Olson, A. O. 1133.
...odera, N. 1167. 1168.
Onslow, H. 1177.
O'Shea, L. T. 1203.
Pellet, H. 1122.
Petersen, H. 1197.
Pfeiffer, P. 1120.
Pictet, A. 1202.
Piotrowski, A. 1182.
Plimmer, R. H. A. 1193.
Powis, F. 1109.
Prideaux, E. B. R. 1113.
Punnet, P. W. 1124.
Puxeddu, E. 1146.
Qua, N. C. 1120.
Randall, E. L. 1192.
Reeves, G. 1167.
Reiner, W. 1204.
Riegel, W. 1196.
Rosa, E. B. 1102.
Rosenheim, M. C. 1192.
Rosenheim, O. 1171.
Roth, R. 1177.
Rothlin, E. 1164.
Rühle, J. 1177.
Ruff, O. 1110.
Sackheim, M. 1201.
Sadtler, S. S. 1198.
Sayre, R. 1123.
Scaffidi, L. 1146.
Scatchard, G. 1189.
Schaefer 1182.
Schäfer, F. 1203.
Scherrer, P. 1103. 1104.
Schmid, Gebr. 1204.
Scholta, K. 1178.
Schröder, P. 1204.
Schuppli, O. 1179.
Scurti, F. 1117.
Seel, E. 1152.
Seitz 1182.
Seligman, R. 1198.
Serkowski, S. 1194.
Sherman, H. C. 1124.
Silbermann, T. 1100. 1105.
Sircar, A. C. 1128.
Sörensen, S. L. P. 1144.
Sommer 1181.
Sommerfeld, A. 1109.
Sone, T. 1110.
Souza, D. H. de 1172.
Stephenson, A. E. 1161.
Stieglitz, J. 1130.
Stolle & Kopke, Chemische Fabrik 1204.
Swinne, R. 1105.
Taege, K. 1183.
Taylor, A. E. 1180.
Teeple, J. E. 1201.
Thompson, F. C. 1100.
Thornton jr., W. M. 1190.
Thrams, W. D. 1170.
Tiberg, Å. 1117. 1118.
Tommasi, G. 1117.
Trautz, M. 1108. 1109.
Tsakalotos, D. E. 1196.
Tschirch, A. 1184.
Tsuji, K. 1176. 1179.
Umeda, N. 1175. 1176.
Vinal, G. W. 1102.
Vinassa, G. 1184.
Viola, C. 1185.
Voigt, W. 1104.
Wachenheim, L. 1109.
Waggaman, W. H. 1197.
Waites, T. P. 1186.
Walpole, G. S. 1099. 1173. 1174.
Waltenberg, R. G. 1113.
Weil, F. J. 1156. 1159.
Whittaker, C. M. 1200.
Winkler, L. W. 1189. 1192.
Willcox, M. 1114.
Williams, P. 1198.
Wilson, E. G. 1193.
Willstätter, R. 1153. 1154. 1155. 1156. 1158. 1159.
Würgler, J. 1120.
Yngve, V. 1111.
Young, W. J. 1175.
Zänker, W. 1200.
Zirkel, H. 1123.
Zollinger, E. H. 1155. 1156.
Zucker 1197.
Zunz, E. 1176.

P. P. **Schnellste Übersicht! Zeitersparnis! Keinerlei Auszüge, Zusammenstellungen und Rekapitulationen mehr mit „Görlich's Normal-Kassabuch".** (Gegr. 1910). **Passt für Geschäfte, Fabriken, Verwaltungen etc.**
Preis M. 7.50 + 20 %. **Verlag** Paul O. Görlich, Berlin S. 14, Sebastianstraße 84. (269)

Glyzerin-Ersatz
jeglicher Art, für jeden Posten Interesse. Bemusterte Angebote erbittet
Robert Völkel,
(268) Berlin SW. 68, Charlottenstr. 89.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.
Soeben erschien in unserem Verlage:
Die Konstitution des Benzols.
Entwurf zur Stereochemie der aromatischen Verbindungen
von **Dr. J. Lindner**
(Privatdozent und Assistent an der Univ. Czernowitz).
24 Seiten gross-8 mit 19 Abbildungen. Preis 1 Mark.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Prof. Dr. Hesse, Berlin.

09-20 STD ECO
8 032919 996824
www.aolibrisystem.com

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 063577156